

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B01J 19/00		A1	(11) 国際公開番号 WO98/47612
			(43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01846</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月22日(22.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/120267 1997年4月23日(23.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 肥後 勉(HIGO, Tsutomu)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 渡邊 勇, 外(WATANABE, Isamu et al.) 〒160-0023 東京都新宿区西新宿7丁目5番8号 GOWA西新宿4階 Tokyo, (JP)</p>			<p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: SUPERCRITICAL REACTION APPARATUS AND METHOD</p> <p>(54) 発明の名称 超臨界反応装置及び方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method and an apparatus for processing a substance by a hydrothermal reaction in which certain chemical reactions, such as the breakage and recombination of molecular chains, leaving of contained molecules, oxidation or reduction, is performed with an object material to be processed and water of usually not lower than 200 °C put in a coexistent state. The supercritical reaction apparatus for processing a substance by putting a mixed phase of an object material to be processed and a liquid medium in a supercritical condition of the medium is provided with a substantially vertical cylindrical reaction tank (22) which has object material feed ports (46, 48) at an upper end thereof and a product discharge port (60) at a lower end thereof, a supercritical region being formed in an upper portion of the interior of the reaction tank with a subcritical region formed in the other end portion thereof, and the object material to be processed and the product being moved in one direction toward the lower end of the interior of the reaction tank.</p>			
<img alt="Schematic diagram of the supercritical reaction apparatus. The diagram shows a vertical cylindrical reaction tank (22) with an upper section (10) and a lower section (12). The upper section (10) has an upper end (14) with feed ports (46, 48) and a lower end (16) with a product discharge port (60). The lower section (12) has an upper end (18) with a port (142) and a lower end (20) with a port (144). A spiral tube (14) connects the upper end (14) to the lower end (16). Various ports and lines are labeled with numbers 150, 152, 154, 156, 158, 160, 162, 164, 166, 168, 170, 172, 174, 176, 178, 180, 182, 184, 186, 188, 190, 192, 194, 196, 198, 200, 202, 204, 206, 208, 210, 212, 214, 216, 218, 220, 222, 224, 226, 228, 230, 232, 234, 236, 238, 240, 242, 244, 246, 248, 250, 252, 254, 256, 258, 260, 262, 264, 266, 268, 270, 272, 274, 276, 278, 280, 282, 284, 286, 288, 290, 292, 294, 296, 298, 300, 302, 304, 306, 308, 310, 312, 314, 316, 318, 320, 322, 324, 326, 328, 330, 332, 334, 336, 338, 340, 342, 344, 346, 348, 350, 352, 354, 356, 358, 360, 362, 364, 366, 368, 370, 372, 374, 376, 378, 380, 382, 384, 386, 388, 390, 392, 394, 396, 398, 400, 402, 404, 406, 408, 410, 412, 414, 416, 418, 420, 422, 424, 426, 428, 430, 432, 434, 436, 438, 440, 442, 444, 446, 448, 450, 452, 454, 456, 458, 460, 462, 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476, 478, 480, 482, 484, 486, 488, 490, 492, 494, 496, 498, 500, 502, 504, 506, 508, 510, 512, 514, 516, 518, 520, 522, 524, 526, 528, 530, 532, 534, 536, 538, 540, 542, 544, 546, 548, 550, 552, 554, 556, 558, 560, 562, 564, 566, 568, 570, 572, 574, 576, 578, 580, 582, 584, 586, 588, 590, 592, 594, 596, 598, 600, 602, 604, 606, 608, 610, 612, 614, 616, 618, 620, 622, 624, 626, 628, 630, 632, 634, 636, 638, 640, 642, 644, 646, 648, 650, 652, 654, 656, 658, 660, 662, 664, 666, 668, 670, 672, 674, 676, 678, 680, 682, 684, 686, 688, 690, 692, 694, 696, 698, 700, 702, 704, 706, 708, 710, 712, 714, 716, 718, 720, 722, 724, 726, 728, 730, 732, 734, 736, 738, 740, 742, 744, 746, 748, 750, 752, 754, 756, 758, 760, 762, 764, 766, 768, 770, 772, 774, 776, 778, 780, 782, 784, 786, 788, 790, 792, 794, 796, 798, 800, 802, 804, 806, 808, 810, 812, 814, 816, 818, 820, 822, 824, 826, 828, 830, 832, 834, 836, 838, 840, 842, 844, 846, 848, 850, 852, 854, 856, 858, 860, 862, 864, 866, 868, 870, 872, 874, 876, 878, 880, 882, 884, 886, 888, 890, 892, 894, 896, 898, 900, 902, 904, 906, 908, 910, 912, 914, 916, 918, 920, 922, 924, 926, 928, 930, 932, 934, 936, 938, 940, 942, 944, 946, 948, 950, 952, 954, 956, 958, 960, 962, 964, 966, 968, 970, 972, 974, 976, 978, 980, 982, 984, 986, 988, 990, 992, 994, 996, 998, 1000, 1002, 1004, 1006, 1008, 1010, 1012, 1014, 1016, 1018, 1020, 1022, 1024, 1026, 1028, 1030, 1032, 1034, 1036, 1038, 1040, 1042, 1044, 1046, 1048, 1050, 1052, 1054, 1056, 1058, 1060, 1062, 1064, 1066, 1068, 1070, 1072, 1074, 1076, 1078, 1080, 1082, 1084, 1086, 1088, 1090, 1092, 1094, 1096, 1098, 1100, 1102, 1104, 1106, 1108, 1110, 1112, 1114, 1116, 1118, 1120, 1122, 1124, 1126, 1128, 1130, 1132, 1134, 1136, 1138, 1140, 1142, 1144, 1146, 1148, 1150, 1152, 1154, 1156, 1158, 1160, 1162, 1164, 1166, 1168, 1170, 1172, 1174, 1176, 1178, 1180, 1182, 1184, 1186, 1188, 1190, 1192, 1194, 1196, 1198, 1200, 1202, 1204, 1206, 1208, 1210, 1212, 1214, 1216, 1218, 1220, 1222, 1224, 1226, 1228, 1230, 1232, 1234, 1236, 1238, 1240, 1242, 1244, 1246, 1248, 1250, 1252, 1254, 1256, 1258, 1260, 1262, 1264, 1266, 1268, 1270, 1272, 1274, 1276, 1278, 1280, 1282, 1284, 1286, 1288, 1290, 1292, 1294, 1296, 1298, 1300, 1302, 1304, 1306, 1308, 1310, 1312, 1314, 1316, 1318, 1320, 1322, 1324, 1326, 1328, 1330, 1332, 1334, 1336, 1338, 1340, 1342, 1344, 1346, 1348, 1350, 1352, 1354, 1356, 1358, 1360, 1362, 1364, 1366, 1368, 1370, 1372, 1374, 1376, 1378, 1380, 1382, 1384, 1386, 1388, 1390, 1392, 1394, 1396, 1398, 1400, 1402, 1404, 1406, 1408, 1410, 1412, 1414, 1416, 1418, 1420, 1422, 1424, 1426, 1428, 1430, 1432, 1434, 1436, 1438, 1440, 1442, 1444, 1446, 1448, 1450, 1452, 1454, 1456, 1458, 1460, 1462, 1464, 1466, 1468, 1470, 1472, 1474, 1476, 1478, 1480, 1482, 1484, 1486, 1488, 1490, 1492, 1494, 1496, 1498, 1500, 1502, 1504, 1506, 1508, 1510, 1512, 1514, 1516, 1518, 1520, 1522, 1524, 1526, 1528, 1530, 1532, 1534, 1536, 1538, 1540, 1542, 1544, 1546, 1548, 1550, 1552, 1554, 1556, 1558, 1560, 1562, 1564, 1566, 1568, 1570, 1572, 1574, 1576, 1578, 1580, 1582, 1584, 1586, 1588, 1590, 1592, 1594, 1596, 1598, 1600, 1602, 1604, 1606, 1608, 1610, 1612, 1614, 1616, 1618, 1620, 1622, 1624, 1626, 1628, 1630, 1632, 1634, 1636, 1638, 1640, 1642, 1644, 1646, 1648, 1650, 1652, 1654, 1656, 1658, 1660, 1662, 1664, 1666, 1668, 1670, 1672, 1674, 1676, 1678, 1680, 1682, 1684, 1686, 1688, 1690, 1692, 1694, 1696, 1698, 1700, 1702, 1704, 1706, 1708, 1710, 1712, 1714, 1716, 1718, 1720, 1722, 1724, 1726, 1728, 1730, 1732, 1734, 1736, 1738, 1740, 1742, 1744, 1746, 1748, 1750, 1752, 1754, 1756, 1758, 1760, 1762, 1764, 1766, 1768, 1770, 1772, 1774, 1776, 1778, 1780, 1782, 1784, 1786, 1788, 1790, 1792, 1794, 1796, 1798, 1800, 1802, 1804, 1806, 1808, 1810, 1812, 1814, 1816, 1818, 1820, 1822, 1824, 1826, 1828, 1830, 1832, 1834, 1836, 1838, 1840, 1842, 1844, 1846, 1848, 1850, 1852, 1854, 1856, 1858, 1860, 1862, 1864, 1866, 1868, 1870, 1872, 1874, 1876, 1878, 1880, 1882, 1884, 1886, 1888, 1890, 1892, 1894, 1896, 1898, 1900, 1902, 1904, 1906, 1908, 1910, 1912, 1914, 1916, 1918, 1920, 1922, 1924, 1926, 1928, 1930, 1932, 1934, 1936, 1938, 1940, 1942, 1944, 1946, 1948, 1950, 1952, 1954, 1956, 1958, 1960, 1962, 1964, 1966, 1968, 1970, 1972, 1974, 1976, 1978, 1980, 1982, 1984, 1986, 1988, 1990, 1992, 1994, 1996, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022, 2024, 2026, 2028, 2030, 2032, 2034, 2036, 2038, 2040, 2042, 2044, 2046, 2048, 2050, 2052, 2054, 2056, 2058, 2060, 2062, 2064, 2066, 2068, 2070, 2072, 2074, 2076, 2078, 2080, 2082, 2084, 2086, 2088, 2090, 2092, 2094, 2096, 2098, 2100, 2102, 2104, 2106, 2108, 2110, 2112, 2114, 2116, 2118, 2120, 2122, 2124, 2126, 2128, 2130, 2132, 2134, 2136, 2138, 2140, 2142, 2144, 2146, 2148, 2150, 2152, 2154, 2156, 2158, 2160, 2162, 2164, 2166, 2168, 2170, 2172, 2174, 2176, 2178, 2180, 2182, 2184, 2186, 2188, 2190, 2192, 2194, 2196, 2198, 2200, 2202, 2204, 2206, 2208, 2210, 2212, 2214, 2216, 2218, 2220, 2222, 2224, 2226, 2228, 2230, 2232, 2234, 2236, 2238, 2240, 2242, 2244, 2246, 2248, 2250, 2252, 2254, 2256, 2258, 2260, 2262, 2264, 2266, 2268, 2270, 2272, 2274, 2276, 2278, 2280, 2282, 2284, 2286, 2288, 2290, 2292, 2294, 2296, 2298, 2300, 2302, 2304, 2306, 2308, 2310, 2312, 2314, 2316, 2318, 2320, 2322, 2324, 2326, 2328, 2330, 2332, 2334, 2336, 2338, 2340, 2342, 2344, 2346, 2348, 2350, 2352, 2354, 2356, 2358, 2360, 2362, 2364, 2366, 2368, 2370, 2372, 2374, 2376, 2378, 2380, 2382, 2384, 2386, 2388, 2390, 2392, 2394, 2396, 2398, 2400, 2402, 2404, 2406, 2408, 2410, 2412, 2414, 2416, 2418, 2420, 2422, 2424, 2426, 2428, 2430, 2432, 2434, 2436, 2438, 2440, 2442, 2444, 2446, 2448, 2450, 2452, 2454, 2456, 2458, 2460, 2462, 2464, 2466, 2468, 2470, 2472, 2474, 2476, 2478, 2480, 2482, 2484, 2486, 2488, 2490, 2492, 2494,			

(57)要約

本発明は、被処理物と通常200°C以上の水とを共存状態に置くことにより、分子鎖の切断、再結合や含有分子の脱離、酸化、還元反応など、何らかの化学反応を行わせる水熱反応により物質を処理する方法及び装置に関するものであり、被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによって物質を処理する超臨界反応装置において、上端に装入物供給口(46, 48)を、下端に生成物排出口(60)を有するほぼ垂直な筒状の反応容器(22)を備え、該反応容器の内部には、上側に超臨界領域が他端側に亜臨界領域が形成されているとともに、被処理物と生成物が該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動するようになっているものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LR リベリア	SK スロヴァキア
AM アルメニア	FR フランス	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AT オーストリア	GA ガボン	LT リトアニア	SN セネガル
AU オーストラリア	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LV ラトヴィア	TD チャード
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	MC モナコ	TG トーゴー
BB バルバドス	GH ガーナ	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BE ベルギー	GM ガンビア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BF ブルガリア・ファン	GN ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	UA ウクライナ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UG ウガンダ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	US 米国
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CG コンゴー	IL イスラエル	NE ニジェール	YU ユーゴースラビア
CH スイス	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CI コートジボアール	IT イタリア	NO ノールウェー	
CM カメルーン	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CN 中国	KE ケニア	PL ポーランド	
CU キューバ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CY キプロス	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
CZ チェコ	KR 韓国	RU ロシア	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	SD スーダン	
DK デンマーク	LC セントルシア	SE スウェーデン	
EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール	
ES スペイン	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア	

明 紹 書

超臨界反応装置及び方法

技術分野

本発明は、被処理物と通常 200°C 以上の水とを共存状態に置くことにより、分子鎖の切断、再結合や含有分子の脱離、酸化、還元反応など、何らかの化学反応を行わせる水熱反応により物質を処理する方法及び装置に関する。

背景技術

都市ごみを焼却した際に発生する灰にもダイオキシン等の人体に有害な物質が含まれていることが指摘されており、近年、その処理のための方策が望まれている。また、除草剤、P C B、D D T その他の殺虫剤などに含まれる有機ハロゲン化合物、毒ガスその他の化学兵器や爆薬、高濃度に有機物を含み生物処理を受け付けない物質、生物に対し抑制作用のある成分を含む生物処理の困難な廃水等、環境に放出、放置できない物質の処理の必要性も同様に高まっている。

このような物質の処理方法として、被処理物と通常 200°C 以上の水とを共存状態に置くことにより、分子鎖の切断、再結合や含有分子の脱離、酸化、還元反応など、何らかの化学反応を行わせる水熱反応を応用することが有望であるとされている。これは、基本的に閉鎖系（クローズドサーキット）で処理を行なうこと、装置規模を比較的小さく抑えられるという利点を有するからである。

特に、いわゆる超臨界と呼ばれる領域では、媒体が気相、液相のいずれでもない中間的な状態となって、物理的、化学的に特異な性質を示す

ことが知られており、それを利用して種々の処理を行うことができるこ
とが知られている。なお、超臨界とは、媒体が水である場合、温度が臨
界温度である374.15°Cを超えて、圧力が臨界圧力である225.5
6 atm以上である状態であり、これに近い温度が200°C以上374.
15°C未満で圧力が飽和蒸気圧以上の領域を亜臨界と呼ぶ。なお、これ
らの状態を実現するには、圧力を媒体の蒸気圧以上として、媒体の蒸発
により蒸発潜熱が奪われて温度降下が起こることのないようにしなけれ
ばならない。一例として、水の温度と蒸気圧の関係を図9に示す。

上記のような水熱反応は、有害物質を単に無害化処理するだけでなく、
有機性廃棄物を燃料や化学反応のための炭素源とするカーボンスラリー
化のための技術にも使用可能である。これは、有機性廃棄物を水スラリー
化した上で、高温高圧で熱処理してから、脱水洗浄し、含有塩素を極
端に減少させたカーボン含有率を高めた固体物や油類凝固物を分離して
濃化し、発熱量を高くする工程を行なう。

このような超臨界反応方法及び装置として、縦型筒状の加圧容器の上
部から被処理物を供給し、容器内部の上側に臨界温度を超える超臨界領域を形成し、下側に臨界温度よりも低い亜臨界領域を形成するようにし
た装置が知られている。この装置では、超臨界領域において酸化等の反
応を起こさせるとともに、被処理物又は反応生成物中の固体物等を分離
して下部の亜臨界領域のスラリーに吸収している。一方、容器上部から
は超臨界状態の生成物を取り出す排出部を設けており、これは混在する
固体物粒子を除去するフィルタを有する配管を介して次工程に送られる。

このような装置では、加圧された材料は、供給管を通じて反応容器上
部の超臨界領域に導入される。ダイオキシン等有機物の酸化は超臨界領域
の中で行われ、超臨界温度の流動層は、まず下向きに流れた後上方
に向かって流れ、従って燃焼した廃液は容器上部のパイプから出て行くが、

一方供給物質の中に存在する無機物等は超臨界領域では溶解されないため析出し、慣性力と重力により、下向きのまま流れ、亜臨界領域の液層に到達する。亜臨界の液層は、超臨界では、溶解しない有機物質等を溶かし、超臨界層では不溶解物質であるスラリーを形成する。得られたスラリーは、容器底部にある亜臨界領域に設けられたパイプを通じて圧力容器から排出される。

しかしながら、このような従来の技術においては、反応塔壁が直接超臨界状態の温度と酸化にさらされるため、インコネルなどの高級材質を用いても反応により、腐食劣化するおそれがあった。又、腐食劣化を考慮せざるを得ないために、反応温度をあまり上げることができなかつた。更に、そのような高級材質で 225.56 at 以上という高圧に耐える容器を構成するには、数 cm 以上の大きな板厚の圧力容器とせねばならず、非常に高価な装置となっていた。

また、ダイオキシンなどのように極く微量でも猛毒を持つ有害物質無害化するためには、超臨界酸化反応だけでは温度を上げられないために反応速度が上がらず充分な反応塔内滞留時間がとれないので、表面は反応するものの多孔体などを含む場合には内部は充分反応が進行しきれず、有害物質が処理物中に残留する可能性があり、このために主の反応塔とは別に副次的に第 2 段階の反応塔を設ける必要があった。

また、この圧力容器は完全混合反応器に近い性能を持つため、被処理物が反応容器内をショートパスするおそれがあり、これを防止するためには、反応器への流入の流れで反応器内を混合攪拌できるように反応器の内部の流体を再循環させて流入流量を増加させるか、又は未反応物対策のために第 2 段階反応器を設ける必要がある。

また、超臨界領域では塩類は溶けずに析出し、亜臨界領域では溶けて希釈排出されるが、その拡散境界では、いわゆる濡れたり乾いたりの過

酷な状況となり、その近傍に塩類や含有固形分がスケール化して成長してゆくおそれがある。このため、間欠的に境界の位置を上昇させたり、超臨界運転を休止させるなどしてスケールを除去する必要が生じるが、塩類の種類によってはその除去は容易ではなく、容器を解体する必要が生じるおそれがある。特に、都市ごみ焼却飛灰を処理対象物とする場合、飛灰中にはカルシウム、カリウム、ナトリウム、塩素、イオウを含む様々な元素の塩が10～20%を軽く超える高濃度で含まれているために、長時間の連続運転は困難となることが予想される。

さらに、反応容器の超臨界領域から超臨界状態の流動物相を直接抜き出す場合、析出した微細な塩の粒子やもともと含まれる固形粉体粒子を同伴してしまう場合がある。従ってその場合、超臨界物を送る配管に閉塞や激しい腐食を引き起こすため、同伴粒子を前もってフィルタにより除去する必要が生じる。しかしながら、374.15°Cを超える高温であるので、フィルタとしてはセラミックフィルタなど高価なものを必要とし、しかも常に閉塞の危険が伴うこととなる。

さらに、反応塔の底部には比較的流動性の無い塩や含有固形物が堆積するため、それらを反応塔から排出するために、もともと導入した材料に加えて水等を別に運搬流体として反応容器に加えてやる必要がある。その結果、プロセスの副成物の量が増加し、後処理工程の負荷が増加してしまう。

さらに、反応物を再循環する場合には、供給材料を反応物で希釈しているために、反応容器の超臨界領域は供給材料と未反応物がよく混合均一化され、通常の空気中の燃焼の際生じる火炎に相当する燃焼における局所的な高温高速継続反応場を形成することができず、反応に時間がかかるおそれがある。

本発明は、上記従来技術の諸問題を解消し、実用に適した高温水熱反

応のための方法と装置を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによって物質を処理する超臨界反応装置において、上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有するほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、該反応容器の内部には、上側に超臨界領域が他端側に亜臨界領域が形成されているとともに、被処理物と生成物が該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動するようになっていることを特徴とする超臨界反応装置である。

これにより、超臨界の状態で装置から抜き出す場合に比べて、より低温低圧で処理することができるので、後処理が大幅に簡単になると同時に、反応容器内に塩類を含む流動性の低い残留物を形成することもないことで、この処理のために別に水等を供給する必要がなく、これによつても後処理が簡素化される。

また、一方向流れで処理しているので、従来の場合のように反応容器内の混相を循環させるような複雑な構成が不要となり、装置自体及びその運転制御も大幅に簡素化することができる。

上記反応容器を、その内径に対してその長さが4倍以上となるように設定してもよい。

上記反応容器を二重の筒状に形成し、これにより上記超臨界領域及び／又は亜臨界領域を取り囲む保熱流路を形成してもよい。これにより、通常金属材料の限界である600～650°Cを超える高温の反応場を形成できるので、補助燃料の燃焼熱で反応場の温度を高めて、金属材料耐熱温度よりずっと高い650～800°Cでの継続運転も可能となる。

上記装入物供給口が被処理物を含むスラリー又は液体を供給するスラ

リ一供給ノズルと、超臨界温度より高い温度の上記媒体を供給する媒体供給ノズルとを有するようにしてもよい。

上記超臨界領域に、該領域に局所的な反応継続場を形成する筒状体を、一端を上記装入物供給口に臨ませ、他端を下流側に開口して設けてよい。

上記反応容器の下端に該容器の亞臨界領域と交差する方向に延びる筒状の排出部を設けてよい。

上記排出部を水平方向に対して傾斜して形成し、その上端側にガス排出口を設けてよい。

上記排出部に、機械式のスラリー相移動手段が設けてよい。

上記スラリー相移動手段は搬送スクリューであってよい。

上記搬送スクリューは、軸体の回りに不連続な羽根を取り付けて構成してもよい。

上記スラリー相移動手段を駆動源と連結するための連結部に流体シール機構を形成してもよい。

上記保熱流路に供給される保熱流体として臨界温度未満の上記媒体を用いてよい。

上記保熱流路に供給される媒体の一部を超臨界温度以上に加熱して上記反応容器の装入物供給口に供給する加熱経路を構成してもよい。

上記反応容器の上記亞臨界領域の内壁表面に付着及び／又は成長する固着物を掻き取る掻取手段又は混合相を攪拌する攪拌手段を有するようにしてもよい。

さらに、上記反応容器に送る被処理物を亞臨界温度において前処理を行なう前処理容器を設けてよい。

上記前処理容器を、その被処理物出口が上記反応容器の装入物供給口とほぼ同じ高さに設定してもよい。

上記反応容器の下流に、上記被処理物をさらに冷却する冷却器と、冷却した被処理物を減圧して気液分離する分離タンクとを設けてもよい。

上記反応容器と上記冷却器の間に減圧手段を設けてもよい。

上記減圧手段が、中間弁で仕切られた少なくとも2つの減圧タンクを備えるようにしてもよく、被処理物を第1のタンクに充填した後に中間弁を開き、被処理物を第2のタンクの中に膨張させて減圧してもよい。

上記分離タンクで分離した気相を被処理物の予熱のために用いる予熱配管を設けてもよい。

また、本発明は、被処理物と媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによって反応を進行させる超臨界反応方法において、上記混合相を酸化剤を断つた状態にて亜臨界状態に置く第1の工程と、酸化剤を加えた超臨界状態に置く第2の工程とを有することを特徴とする超臨界反応方法である。

上記第2の工程の後に、被処理物を臨界温度未満の温度に下げて単相の液相、又は液相に固体物又は非凝縮性気体を含ませた混相にする第3の工程と、これを臨界温度未満の物質として反応塔より取り出す工程とを有するようにしてもよい。

上記第2の工程を臨界温度未満に保持された内壁の中で行なってよい。

上記内壁の外側に被処理物とほぼ同等か若干高い圧力の臨界温度未満の流体を流通させて該内壁の温度を亜臨界温度未満に保持してもよい。

上記第2の工程を、上記内壁の中に局所的な反応継続場を形成する筒状体の中で行なってよい。

上記第2の工程を、ほぼ垂直な筒状の反応容器の内部で、上側に超臨界領域を、下流側に亜臨界領域を形成しつつ被処理物と生成物を該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動させて行なってよい。

被処理物と、酸化剤と、超臨界温度の媒体とを上記反応容器内の上記超臨界領域に供給してもよい。ここで、酸化剤とは、例えば、酸素ガス、空気などの酸素を含むガス、あるいは過酸化水素などのいわゆる酸化剤を指す。

被処理物を事前に流動化する工程を有するようにしてもよく、事前に酸又はアルカリを加えて被処理物のpHを中性ないし弱酸性に調整する工程を有するようにしてもよい。

被処理物に補助燃料を添加することにより、超臨界領域における燃焼反応によって臨界温度以上の温度を得るようにもよい。

被処理物に分散剤を添加することにより、被処理物と媒体の分離を防止してもよい。

また、本発明は、被処理物と媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによって反応を進行させる超臨界反応方法において、上記混合相を超臨界状態に置いて反応を進行させた後、反応生成物を含む混合相を亜臨界状態に置いて後処理を行なう工程とを有することを特徴とする超臨界反応方法である。

また、本発明は、被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の亜臨界又は超臨界状態に置くことによって物質を処理する処理装置において、上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有し、内部に反応領域が形成されるほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、該反応領域において、被処理物と生成物が該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動するようになっていることを特徴とする処理装置である。

さらに、本発明は、被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の亜臨界又は超臨界状態に置くことによって物質を処理する処理装置において、上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有し、内部に反応領域が形成されるほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、該反応容器は内筒と外筒

からなる二重の筒状に形成され、これにより上記反応領域を取り囲む保温流路が形成されていることを特徴とする処理装置である。

上記内筒を着脱可能に取り付けてもよく、上記内筒を差込組立してもよい。

上記保温流路に上記媒体を熱媒体として流してもよい。

亜臨界状態の反応領域に内壁への付着物を掻き取り及び／又は混合相を攪拌する羽根部材を設けてもよい。

上記羽根部材を駆動する駆動軸を挿通させる軸孔の周囲に、上記媒体を圧入させてシールを行なうシール機構を設けてもよい。

上記に記載の処理装置を用い、上記媒体の亜臨界状態で酸化反応処理を行なってもよい。

また、本発明は、被処理物と媒体の混合相を該媒体の亜臨界状態に置くことによって酸化反応を進行させる処理方法において、上記混合相を酸化剤を断つた状態にて第1の亜臨界状態に置く第1の工程と、酸化剤を加えた第2の亜臨界状態に置く第2の工程とを有することを特徴とする処理方法である。

図面の簡単な説明

図1はこの発明の実施の形態の処理装置の全体構成を示す図であり、図2は図1の実施の形態の処理装置の超臨界反応塔の構成を示す断面図であり、図3は図1の実施の形態の処理装置の亜臨界反応塔の構成を示す断面図であり、図4Aは亜臨界反応塔の他の実施の形態の構成を示す断面図であり、図4Bは亜臨界反応塔の他の実施の形態の構成を示す断面図であり、図5は超臨界反応塔の他の実施の形態の頂部の構成を示す断面図であり、図6は超臨界反応塔のさらに他の実施の形態の頂部の構成を示す断面図であり、図7は図1の実施の形態の装置の制御系の構成

を説明する図であり、図8は制御系の他の実施の形態の構成を示す図であり、図9は水の超臨界状態を説明する状態図であり、図10は超臨界反応塔の排出部の他の実施の形態の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

図1ないし図3はこの発明の1つの実施の形態の処理装置を示すもので、ここでは、都市ごみ等を焼却した時に生成される飛灰を処理する廃棄物処理装置として用いられる例として説明する。勿論、飛灰の替わりに、例えば、P C B により汚染された土壤や排液を処理することもできる。

この装置は、処理すべき灰をスラリー化し、昇温して亜臨界状態から超臨界状態に導き、酸化反応を行い、さらに後処理や生成物利用のために分離工程を行なうスラリー系と、超臨界水や各反応装置を冷却又は保温するための亜臨界水等を供給する給水系と、各系の経路や装置の所定箇所の状態を監視して所定の望ましい状態に維持するための制御系とを備えている。なお、ここで「スラリー」とは、懸濁物を含まない単なる液体状の廃液等も含むものである。

まず、スラリー系は、被処理物である飛灰を水で溶いてスラリー化してpHの調整を行なうスラリー調整槽10と、このスラリーを昇圧してスラリー供給配管12を介して一次予熱器14、二次予熱器16へと送るスラリー昇圧ポンプ18と、昇温したスラリーをさらにイソプロピルアルコールを供給した状態で亜臨界状態に置く亜臨界反応塔20と、高温超臨界水と酸化剤の空気を加えて超臨界状態に置く超臨界反応塔22と、この反応が終了したスラリーを減圧するとともにフラッシュの上、減温して気相をスラリーから分離し、所定の貯留容器に導いたり、環境に排出する後処理部24を有する。

スラリー調整槽 10 には、被処理物である焼却灰を供給するライン 26 の他、後段の超臨界反応容器での温度を調整するために発熱源として加えるイソプロピルアルコール水溶液タンク 28、液体成分と固形成分の分離を抑制する分散剤を供給する分散剤タンク 30、pH調整用の酸又はアルカリのタンク 32、水タンク 34 等が接続され、また、スラリーを機械的に攪拌し、スラリーを混合均一化して固形物の沈降や油分の浮上を防ぐための攪拌機 36 が設けられている。

超臨界反応塔 22 は、図 2 に示すように、ほぼ垂直な筒状の塔本体 38 と、その下部に水平に対して所定の角度傾斜して設置された排出部 40 とを備えて構成されている。塔本体 38 及び排出部 40 の双方ともに、内筒 38a, 40a と外筒 38b, 40b からなる二重筒状に形成されている。そして、塔本体 38 の内筒 38a の内側には、内筒 38a との間に所定の隙間を持って頂部から所定長さで延びる保炎筒 42 が炭化ケイ素などのセラミックスにより形成されて取り付けられている。塔本体 38 の頂部を覆う蓋 44 にはスラリーの入口 46 と超臨界水の入口 48 が設けられ、前者は蓋 44 の下面から下方に延びるスラリー供給ノズル 50 に連通し、いずれも保炎筒 42 の内側に開口している。

塔本体 38 の内筒 38a と外筒 38b の間の隙間には保温流路（亜臨界水流路）52 が形成されており、ここには下方の亜臨界水供給口 54 から亜臨界状態にある水が供給され、これは塔本体上部の亜臨界水排出口 56 から排出される。これによって塔本体 38 が全体として亜臨界温度以上の温度に保持され、かつ内筒 38a は超臨界温度以下に保持されている。

塔本体 38 の内筒 38a は、内径に対して少なくとも 4 倍以上、望ましくは 8 倍以上の長さとなっている。また、内径自体は、内部の流れが、通常の運転速度において全体に上から下へのピストン流れに近い状態が

成立するような程度に小さく設定されている。

反応塔本体 38 及び排出部 40 の内筒 38a, 40a と、スラリー供給ノズル 50 は、スラリーが塩素をはじめとする腐食成分を含むために、インコネルなどの耐食性ある高級材を用いている。なお、これらの部分も亜臨界水で冷却されているために、高温による強度劣化の問題は少ない。内筒 38a の内部と亜臨界水流路 52 との間の差圧は、流路通過に伴う圧損のみであるため、大きくてもせいぜい 1 atm 程度であり、内筒 38a の部材にかかる力はほとんどないため、加工を考慮したごくわずかの板厚で十分である。内筒 38a は安価に製作できるように単純な円筒形とし、超臨界にさらされて腐食損傷を受けても交換が容易であるように差込組立としている。なお、材料や温度条件が異なることからくる熱膨張差を吸収できるように所定箇所に熱膨張代 S を設けている。

外筒 38b は、内筒 38a より肉厚として、亜臨界水やスラリーなどの高圧流体のための圧力容器となっており、上下に分離した 2 つの部分がフランジ 54 により連結されている。内面のほとんどが内筒 38a に守られてスラリーにさらされることがないこと、亜臨界水で冷却されていることなどから高温による強度劣化の問題はなく、炭素鋼、通常のボイラ用鋼材を使用することができる。フランジ 54 には、高温高圧に耐えるよう、インコネル、SUS などの耐食材の金属リングをフランジの結合によってこの線接触部を歪ませて接触シールさせるメタルシール 55 が設けられている。

保炎筒 42 は、特に激しい酸化反応が起こる超臨界反応塔最上部において内筒 38a を超臨界酸化雰囲気から保護するとともに、内筒への熱の逃げを抑えて温度降下を防止し、内部の流れを安定化させるなどして超臨界酸化反応継続場を形成するもので、内筒 38a との間に数 mm の隙間をもって装着して内筒 38a との熱伝達を妨げることにより、超臨界

酸化継続反応場が冷却されて不安定化するのを防止している。この温度は、原則的には酸化反応が安定して継続される500～550°C以上、望ましくは600°C程度とするが、難分解性物質を処理する場合には更に650～800°C位にまで高めることも可能である。これは、アルコールなどの補助燃料の燃焼反応熱を利用して実現することができる。

保炎筒42は内径に対し、少なくとも2倍以上、望ましくは3倍以上の長さとしているが、あまり長いと途中で亜臨界状態となってかえって粉体や塩が、その臨界点前後のところで濡れ乾きを繰り返す形となって、付着しては固められて成長し、反応塔本体38を閉塞してしまうので好ましくない。

超臨界反応塔22の要部の温度測定を行なうために、温度測定座58a, 58b, 58cを、頂部、内筒上下接続部、下部の3カ所に設けており、この出力端子は図示しない制御装置に接続されている。頂部の温度計で超臨界酸化反応に異常がないか検知すると共に、超臨界酸化反応の温度を左右する制御値、例えば供給する超臨界水量、供給スラリー量、供給イソプロピルアルコール量などを制御するための信号として用いている。このように重要な検出端であるため、二重化のために2本以上設けるのが望ましい。

スラリー排出部40は、水平に対して所定角度傾斜した二重筒状に形成され、その中央よりやや上側に塔本体38の下端が接続され、中央よりやや下側の下面にスラリー排出管60の上端が接続されている。排出部40の上側の蓋62には、酸素、窒素、炭酸ガスなどの非凝縮性ガスを含む気相を、内部の圧力を一定に保つように抜き出すガス排出口64が形成されている。内筒40aと外筒40bの間の隙間はやはり亜臨界水が流通する保温流路66となっており、下部の亜臨界水入口68から

供給された亜臨界水が上部の出口 7 0 から排出される。

排出部 4 0 の内部には、下側の蓋 7 2 の外面に取り付けた減速機付きモータ 7 4 により回転駆動される回転軸 7 6 に螺旋状にスラリー排出羽根 7 8 を設けた搬送スクリュー 8 0 が設けられいる。搬送スクリュー 8 0 は、スラリー排出管 6 0 の開口部より高い部分は、右ネジ配列、開口部より低い部分は左ネジ配列となっており、矢印のように回転すると、スラリーが上下からスラリー排出管 6 0 の開口部に向かって流れるように構成されている。排出部 4 0 の下側の蓋 7 2 には回転軸 7 6 を挿通させる貫通孔 8 2 が設けられ、この貫通孔の周囲に後述する亜臨界水循環ライン C より分岐したシール水を圧入して、貫通孔にスラリーが入り込まないようにするシール部 8 4 が形成されている。

搬送スクリュー 8 0 の羽根 7 8 は、複数が隙間を開けて不連続に形成され、その隙間からスラリーが漏れるようにしている。これにより、スクリュー羽根 7 8 へのスラリーの付着を軽減して、付着スラリーがスクリュー全体で固化してスラリー移送を妨げるような事態を防いでいる。また、回転軸 7 6 にはロータリージョイント 8 6 を介して冷却水が流通している。なお、上記の搬送スクリュー 8 0 は、スラリー濃度が低くて重力だけで円滑にスラリー出口に排出できる場合には不要である。

後処理部 2 4 は、超臨界反応塔 2 2 のスラリー排出管 6 0 の下流に設けられており、入口弁 8 8 、前減圧タンク 9 0 、中間弁 9 2 、後減圧タンク 9 4 、出口弁 9 6 、スラリー冷却器 9 8 とフラッシュタンク（気液分離タンク）1 0 0 及び凝縮水、処理済スラリーの貯留タンク 1 0 2 、1 0 4 等から構成されている。冷却器 9 8 は、スラリーから蒸気が過剰にフラッシュしてスラリー中の水分が少なくなりすぎて流動性を失うのを防止するために配置されている。スラリー排出部 4 0 のガス排出口 6 4 は、フラッシュタンク 1 0 0 の上部には分離したガスを排出するガス

配管 106 が設けられ、これは一次スラリー予熱器 14 の熱源として供給された後、凝縮水タンク 102 に導かれる。また、フラッシュタンク 100 の底部にはガスを分離したスラリーを処理済スラリータンク 104 に導くスラリー排出配管 108 が設けられている。

図 3 は亜臨界反応塔 20 の構成を示すもので、これは一軸式の攪拌機を内蔵する熱交換器であり、やはり内筒 20a と外筒 20b からなる二重管構造で、これらの間に保溫流路（亜臨界水流路）110 が形成されている。内筒 20a の内部には、攪拌掻取羽根 112 を有する回転軸 114 が設けられ、上部蓋 116 の上側にはこれを回転する減速機付きモータ 118 が取り付けられている。内筒 20a は、スラリーが塩素をはじめとする腐食成分を含むためにハステロイなどの耐食性ある高級材を用いている。外筒 20b は亜臨界水やスラリーなどの高圧流体のための圧力容器となっており、内筒 20a に守られてスラリーと接するがないことから、通常のボイラ用炭素鋼鋼材を使用することができる。

亜臨界反応塔 20 の内部スラリーと亜臨界水との間の差圧は、超臨界反応塔 22 の場合とほぼ同じであり、亜臨界水がわずかに高圧ではあるが、大きくてもせいぜい 1 at 程度であり、内筒 20a の部材にかかる力はほとんどないために加工を考慮したごく僅かな板厚で十分である。なお、材料や温度条件が異なることからくる熱膨張差を吸収できるように各所に熱膨張代 S を設けている。

亜臨界水はスラリーと熱交換することで冷えて重くなるため、上部の入口 120 から入れて下部の出口 122 から出すようにしている。スラリーはこれに対し対向流となるように、入口 124 が下部に、出口 126 が上部に形成され、この出口 126 が超臨界反応塔 22 のスラリー入口 46 よりやや上になるように設定してスラリー輸送の効率化を図っている。

攪拌羽根 112 はカルシウムスケールなどの生成による稼動阻害を防止するためのもので、内筒 20a の内面ほぼ全面を表面から 1~3 mm 前後離れたところで掃くように攪拌搔取軸 114 を回転させている。これは、スラリーと亜臨界水との伝熱ではその速度はスラリーの物質移動に依存していることから、この攪拌羽根 112 を常に回転させてスラリーをかき回すことによって伝熱を促進させるという機能も持っている。また、スラリー中の灰などが熱交換器内の流速が低いために沈降してしまうのをスラリーを攪拌して防ぐという意味合いも持っている。

超臨界反応塔 22 と同様に、フランジ 128 等の接合部は、高温高圧に耐えるよう SUS などの金属リングをフランジ面に設けた溝に入れてメタルシール 129 を行い、また、モータ側の軸貫通孔の部分には、亜臨界水循環ライン C より分岐したシール水を圧入して、貫通孔へのスラリーの浸入を防止するシール部 130 が設けられている。攪拌搔取羽根 112 の配列は右ネジらせん状に不連続に羽根を設けており、攪拌搔取軸 114 を図中矢印のように回転させることにより、スラリーを順次上方に移送させる。なお、二次スラリー予熱器 16 も温度がより低い以外は構成が亜臨界反応塔 20 とほぼ同じであるので説明を省略する。

次に、超臨界水、亜臨界水の給水系について説明する。超臨界反応塔 22、亜臨界反応塔 20 及び二次スラリー予熱器 16 には、これらを循環する亜臨界水循環ライン C が形成されている。これは亜臨界水循環ポンプ 132 の吐出口を起点として超臨界反応塔 22 の排出管 60 の保温流路の下部入口から上部出口へ抜け、さらに排出部 40 の保温流路 66 の下部入口 68 から入って上部出口 70 へ抜け、さらに塔本体 38 の保温流路 52 の下部入口 54 から入って上部出口 56 へ抜ける。なお、塔本体 38 の下側の筒から上側の筒に移るところで亜臨界水ヒータ 134 を経由しており、必要に応じて循環水の温度調整を行っている。

亜臨界水循環ラインCはここで分岐して、一部は超臨界ヒータ136を経由して超臨界温度に加熱されて塔本体38の頂部から内部に供給され、他方は空気予熱器138を通って供給空気を予熱した後、亜臨界反応塔20、保温流路110の上部入口120から入って下部出口124へ抜け、さらに二次スラリー予熱器16の保温流路の上部入口から入って下部出口へ抜け、亜臨界水循環ポンプ132の吸込口に戻る。

循環水の一部が超臨界水として超臨界反応塔22の中に媒体として供給されるので、これを補うための補給水配管系が設けられている。これは、予めイオン交換等によりイオンを除去された純水140と、これを3~5atgまで昇圧する脱気器給水ポンプ142と、これを一次スラリー予熱器14を経由したガス又は液体を利用して100°Cを超える温度、通常120~140°C位まで昇温する補給水予熱器144と、昇温した水から非凝縮性ガス、特に酸素を除く脱気器146と、これを亜臨界水循環ポンプ132の吸込口のところで亜臨界水循環ラインCに合流させる補給水供給ポンプ148とを備えている。補給水には、脱酸剤や清缶剤を加えて酸素を徹底的に除去し、ラインの腐蝕やスケーリングを起こさないようにしておく。

このほか、超臨界反応塔22に酸化反応のための空気を供給する空気供給経路が設けられている。これは、予め除湿した空気源150、これを昇圧後のスラリーよりも若干高い圧力まで昇圧する高圧空気圧縮機152、超臨界反応塔22を出た亜臨界水で予熱する空気予熱器138、さらに超臨界水の合流点を経由して超臨界反応塔22の超臨界水入口48に順次接続して構成されている。

次に、上記のように構成された有機廃棄物処理装置の作用を説明する。まず、スラリー系の作用を説明する。都市ごみ焼却飛灰は、スラリー調整槽10において、分散剤、酸、イソプロピルアルコール水溶液、それ

に水を加えて攪拌され、pHが7～3の中性ないし弱酸性であり、固体物濃度が重量で5～40%、望ましくは10～30%であるスラリーにする。

イソプロピルアルコールの量は、超臨界反応塔22において酸化反応が安定して継続的に行われるよう、つまり、酸化反応による発熱によりスラリーが550°C以上、望ましくは600°C程度になるように供給する。酸化分解対象物が難分解性の場合、更に高温となるように量を増やしてやることはもちろん可能である。これは、スラリー中の重量比率で2～20%、通常は4～10%である。もちろん、超臨界反応塔22でスラリーに添加する超臨界水量が多いほど供給量を少なくすることができるが、この場合は保温流路52から流入する亜臨界水を加熱する超臨界水ヒータ136の熱源を多く必要とする。イソプロピルアルコールに替えて、他のアルコールやケトン類など、水溶性易酸化性有機物を用いてもよい。

分散剤は、スラリーの配管中や熱交換器などで固体分を沈澱させてしまわないように加えるもので、スラリー流速を常に1～3m/sに維持できたり、あるいはスラリー濃度が十分高い、固体分の粒径が十分細かい、スラリーの粘度が高い、などの理由から沈澱分離の心配がない場合には供給する必要はない。

このように調製したスラリーを、スラリー昇圧ポンプにて225.56 atを超える通常240～400at、望ましくは240～300atの圧力まで加圧し、一次スラリー予熱器14、二次スラリー予熱器16、亜臨界反応塔20を経由して間接加熱で昇温しながら還元反応を主体とする亜臨界反応を行わせ、さらに超臨界反応塔22の最上部に送る。

超臨界反応塔22の最上部には、超臨界水ヒータ136により600～650°Cに昇温した超臨界水に酸化用の空気を事前に混合したもの

が超臨界水入口 48 から保炎筒 42 の内部に供給される。この空気量は、スラリー中のアルコール及びその分解物や灰に含まれる未燃カーボン、その他の可燃物を酸化するのに必要な酸素量を含むようとする。即ち、理論空気量に対して 1.0 倍を超える 1.5 倍位まで、望ましくは 1.1 ~ 1.3 倍程度の空気を供給する。これにより、スラリー中の可燃物は酸化反応を起こして昇温し、局所的な高温高速酸化反応継続場を主に保炎筒 42 内部で形成し、可燃物は速やかに消滅する。

このスラリーはその後も残留物と酸素との反応を進行させながら、スラリー中の固体物や析出塩類を同伴しつつ継続的に反応塔本体 38 上部に供給されるスラリーや超臨界水と空気の混合物に押し下げられる形で、超臨界状態で細長い反応塔本体 38 内を降下する。この間にスラリーは保温経路の流体によって冷却され、下部では 374.15 °C 未満の亜臨界水温度まで温度降下し、排出部 40 に至る。

排出部 40 においても、回転軸 76 や器壁からスラリーの冷却が進み、亜臨界に戻ってスラリーが再形成される。これは重力で流れたり、スラリー排出羽根 78 によって搔き寄せられる形で排出管 60 の開口部に至り、排出管 60 を下降する。なお、過剰のために残った酸素や供給された空気中の窒素、酸化反応で生成した二酸化炭素、他の非凝縮ガスは、排出部 40 の上側のガス排出口 64 の近傍に溜まってゆく。

排出管 60 中に溜まったスラリーはさらにフラッシュタンク 100 に向けて以下のように排出される。まず、中間弁 92 を閉じた状態で入口弁 88 を開いてスラリーを前減圧タンク 90 に入れて入口弁 88 を閉め、次に中間弁 92 を開いて前後の減圧タンク 90, 96 を合わせた体積まで膨張させることでスラリーを減圧する。次に中間弁 92 を閉めてから出口弁 96 を開けることで、自己圧によってスラリーをフラッシュタンク 100 に送り出し、その後、次のスラリー抜き出しのために出口弁 9

6を閉める。

これを繰り返すことで、225.56atを超える高圧のスラリーを減圧して3~20at、望ましくは12~20at程度の圧力を持つスラリーをフラッシュタンク100に抜き出す。この減圧によってスラリー中に含まれる水が過剰にフラッシュすると流動性が低下してスラリーを後工程に送ることができなくなるので、出口弁96からフラッシュタンク100の間の2重管式のスラリー冷却器98により予めスラリーを適当な温度に冷却しておき、フラッシュした水を一部凝縮させている。スラリー自体は静置した状態では内部と壁面近傍との物質移動がほとんどないために壁面を冷やしても伝熱が悪くて冷却しにくいが、このようなフラッシュして生じた蒸気を同伴しつつ自己圧でフラッシュタンク100に移動するようなスラリーにおいては、壁面との熱交換量は大きく、従つて小さな伝熱面積でもよく冷却することができる。

なお、このように、弁の開閉を繰り返して液相又はスラリー相を抜き出すのは、これらの弁の保護のためである。弁前後の差圧が大きいため、微開にて弁を使用すると、蒸発しながら噴出する液相又はスラリー相に弁体や弁のケーシングがさらされて急速に摩耗したり、本来取扱流体が入ってはならない弁の裏側や駆動部に入り込んで弁を破損させてしまう。そこで、上記のような全開全閉を繰り返す弁開閉動作を行って、液相又はスラリー相を減圧しながらフラッシュタンク100へと抜き出している。

フラッシュタンク100には、排出部40のガス排出口64から抜き出した水蒸気を含む非凝縮性ガスも導入されており、排出部40の内部のスラリーからフラッシュして生成した水蒸気とともにフラッシュタンク100において気液が分離される。気相は水蒸気を高濃度に含むガスとして一次スラリー予熱器14に熱源として送られ、更に補給水予熱器

に送られて補給水を加熱し、凝縮水タンク 102 に導かれて凝縮水を分離した後、処理スラリータンク 104 に送られる。

フラッシュタンク 100 の底に溜まったスラリーは、タンク内で一定レベル範囲を維持するように弁を間欠的に開閉操作して、処理スラリータンク 104 にフラッシュしつつブローされる。凝縮水タンク 102 からのガスやスラリーからフラッシュした無害なガスは処理スラリータンク 104 の排気口 154 から排気される。

この処理装置では、上記のように被処理物と媒体である超臨界水との混合物を全体として超臨界反応塔 22 において一方向に流し、亜臨界領域を通過して温度と圧力を低下させてからスラリーの状態で排出し、後処理を施している。従って、超臨界の状態で装置から抜き出す場合に比べて、より低温低圧で処理することができるので、後処理が大幅に簡単になる。同時に、超臨界反応塔 22 内に塩類を含む流動性の低い残留物を形成することもないので、この処理のために別に水等を供給する必要がなく、これによっても後処理が簡素化される。

また、一方向流れで処理しているので、従来の場合のように反応塔 22 内の混相を循環させるような複雑な構成が不要となり、装置自体及びその運転制御も大幅に簡素化することができる。

次に、給水系の作用を説明する。補給水経路では、予めイオン交換等によりイオンを除去された純水 140 を脱気器給水ポンプ 142 によって 3~5 atg まで昇圧し、補給水予熱器 144 で 100°C を超える温度、通常 120~140°C 位まで昇温して脱気器 146 にて非凝縮性ガス、特に酸素が除かれる。さらに、補給水供給ポンプ 148 でスラリー昇圧ポンプ 18 による昇圧後のスラリーよりも若干高い圧力まで昇圧され、亜臨界水循環ポンプ 132 の吸込側に合流して亜臨界水循環ライン C に供給される。

亜臨界水循環ラインCでは、亜臨界水循環ポンプ18を出た水は、スラリー排出管60の保温流路を上昇し、その内筒を介してスラリーを冷却すると共に自身は熱回収して昇温し、スラリー排出部40の保温流路66、超臨界反応塔22の塔本体38の保温流路52においてこれを繰り返す。超臨界反応塔22上部においては壁面温度が低すぎると超臨界状態が十分な時間維持できなくなるため、臨界水経路の途中に設けた亜臨界水ヒータ134で昇温を行い、通常、超臨界反応塔22の保温流路52の出口での温度が340～370°C、望ましくは350～360°Cとなるようにする。

上記のように、超臨界反応塔22はその内筒38aが亜臨界温度に冷却されているので、その内壁の内表面では、超臨界水が冷えて亜臨界水が生成する。従って、内壁に反応により生成したあるいはスラリーに含まれていた塩等が付着しにくく、あるいは一端付着したものが洗い流されて除去される。また、保温流路52により内筒38aが冷却されて超臨界温度より低い温度に維持されるので、この部分の素材として比較的安価なものを使用することができ、かつその耐用寿命も長い。

さらに、従来では、反応器を形成する材料が反応温度にさらされるために、通常金属材料の限界である600～650°Cが反応温度の上限であったが、上記実施の形態においては、反応器壁より高温の反応場を形成できるので、補助燃料の燃焼熱で反応の温度を高めて、金属材料耐熱温度よりずっと高い650～800°Cでの継続運転も可能となる。

亜臨界水流路52は、組立上の問題から完全に内部とシールすることが困難であるが、亜臨界水側が圧力が高いことからスラリーが流路52側に流れることはない。亜臨界水は部品接合部のわずかな隙間よりスラリー側にしみ出しが、これは酸素を全く含まない水であり、かつ、圧力差が小さいから流入量もわずかであり、実用上全く問題とならない。

また、内筒38aは過酷な超臨界酸化反応にさらされるために、割れたり孔があいたりする可能性がある。しかしながら、この場合にもここから流入する亜臨界水は酸素を含んでおらず、また、超臨界水ヒータ136を通っていないので温度も低下する。従って、反応が不活性化する方向にシフトするいわゆるフェールセーフ的な状態に移行して行き、反応が制御できない事態になることはなく、高い安全性を有する。

超臨界反応塔22の保温流路52を出た循環臨界水の一部は、超臨界水ヒータ136を経由して超臨界反応塔22に供給される。一方、残りの循環臨界水は空気予熱器138にて空気を昇温すると同時に自らは降温し、さらに亜臨界反応塔20、二次スラリー予熱器16の保温流路を流れて内筒20a等を介してスラリーを昇温し、補給水と合流して亜臨界水循環ポンプ132に戻る。この時の臨界水の温度が260～320°C、望ましくは270～300°C程度となるよう、臨界水流量をスラリーの流量の3～30倍、望ましくは5～15倍程度とするのがよい。

酸化反応のための空気は、所定位置から取り入れて予め除湿したのち、高圧空気圧縮機152にてスラリー昇圧ポンプ18で昇圧後のスラリーよりも若干高い圧力まで昇圧し、空気予熱器138において超臨界反応塔22を出た臨界水と熱交換したのち、超臨界水と合流して超臨界反応塔22へ供給されるのが一般的である。

なお、上記では経済性から空気を使用したが、もちろん純酸素であれば、液体酸素と氣化器を用いれば特に高圧圧縮機を必要としなくなるため装置がコンパクトになり、また、同伴窒素がないために排気量が大幅に小さくなり、フラッシュタンク100からのガス中の水蒸気濃度が上昇して、一次スラリー予熱器や補給水予熱器144の伝熱効率が高まる上に、排気による排出熱量が減少して省エネとなる。

図4Aは、この発明の亜臨界反応塔160の他の実施の形態を示すも

ので、これは二軸式熱交換器の形式を有する。この装置は基本的に先の実施の形態の亜臨界反応塔20とほぼ同一であるが、シール水封入の部分をギヤボックス162とし、上下方向に隣接する攪拌掻取羽根164の間に10mm前後の隙間をあけ、駆動軸166と従動軸168の攪拌掻取羽根164の配列を鏡対象とし、駆動軸166を6回転させると従動軸168が7回転するようにギヤのサイズを変えている。なお、内筒160aの形状は、図4Bに示すように攪拌掻取羽根164の先端が描く図形に合わせて2つの円が重なった形状とする。

これにより、従動軸168の羽根164は回転に伴い1/6ずつ位相がずれて行き、aからb, c, d, e, fと進んで又aに戻るような状態となる。このため、回転方向の面を表、回転方向と逆の面を裏面とすると、aのときは駆動軸166の表面、従動軸168の裏面、fのときは駆動軸166の裏面、従動軸168の表面がすり合わさって掃除される。もちろん、攪拌掻取羽根164の上端面、下端面は1回転することに上下方向に隣接する互いに他の軸の攪拌掻取羽根164によってすり合わさって掃除される。このため、攪拌掻取羽根164や軸166, 168にもスケールが成長するのを防止することができ、閉塞しないため連続運転が可能となった。

先の実施の形態では、超臨界反応塔22の装入口は、単にスラリー供給ノズル50と超臨界水入口48が蓋44の下面において交差方向に開口していた構造であった。図5及び図6は、この発明の超臨界反応塔22の最上部のノズルの構造の他の実施の形態を示すものであり、いずれも、スラリー供給ノズルと超臨界水供給ノズルを同軸のいわゆる二流体ノズルとして構成したものである。

図5は、スラリー量が添加する超臨界水に対して相対的に少ない場合に好適な例であり、スラリー供給ノズル170を超臨界水供給ノズル1

72の内側に同軸に配置して、スラリー供給ノズル170の断面積を狭くして流速を高め、噴流の状態で酸素を含む超臨界水中に添加して超臨界水との混合を促進するようにしている。超臨界水は、スラリーの噴流全体を包み込むようにして流して添加するのがよいため、図のように分散室174と多孔板176を用いて整流してやるとよい。酸素を含んだ超臨界水とスラリーが合流することで酸化反応と反熱熱による温度上昇が起きるが、その反応場は冷やされたり周囲の流れで揺らいだりすることのないよう、セラミック製の保炎筒42で覆っている。これにより、超臨界水とスラリーの混合によって超臨界状態を確実に形成することができ、安定な運転が可能となる。

スラリー量に対して添加する超臨界水が相対的に少ない場合に好適な例を図6に示す。これは超臨界状態を形成するために主にアルコールなどの水溶性燃料を用いる場合で、スラリー噴流の全周を超臨界水で包むことは難しくなる。そこで、スラリー供給ノズル178の中心に超臨界水供給ノズル180を配置する形とする。ここにおいて、超臨界水とスラリーとの混合部に、図のようなセラミックチップ182を使用すると混合がより完全となる。超臨界状態はセラミックチップ182内に形成されるため、周囲の流れの影響を受けることもなく安定化する。

いずれの場合も、超臨界水流路の周囲は断熱材で覆って、温度降下を抑えてやることが望ましい。超臨界水流路の材質は、温度が高く、かつ酸素を含む酸化性雰囲気にあるため、インコロイなどの耐熱鋼を使用する。

次に、上記のような実施の形態の処理装置の反応の過程を制御する方法の例を、図7を参照しながら説明する。この図は、機械的には図1と同じであり、これに以下の制御、警報装置が設けられている。

SIC：速度指示制御器

TICA: 温度指示制御警報器

TSA: 温度シーケンス警報器

LISA: レベル指示シーケンス警報器

FICA: 流量指示制御警報器

O2IA: 酸素濃度指示警報器

この装置は、超臨界反応塔22において混合相の流れを一方向に制御し、超臨界領域で反応によって生成した生成物をその流れに同伴させて排出することを要点とする。このような稼動条件を得るには、超臨界反応塔22内の超臨界領域あるいは亜臨界領域における温度、圧力等を制御すればよい。

しかしながら、これに影響する因子は多く、かつ相互の関連は複雑である。従って、現実的な制御方式としては、これらの因子のうち一定に制御できるものはできるだけ一定に制御するとともに、個々の因子の制御対象である超臨界反応塔温度に対する寄与率を特定の条件下で経験的あるいは実験的に求め求めておき、予知できない因子による変動をこれらのパラメータを変化させて補えばよい。

このような因子として、例えば、超臨界反応塔入口でのスラリー温度、スラリー供給量、スラリーの水分量、イソプロピルアルコール等の補助燃料の添加量、添加空気量、保温流路の亜臨界水の温度、超臨界水の温度等が有る。

超臨界反応塔22の入口でのスラリー温度は臨界温度よりやや低い330～370°C、望ましくは350°C程度が適当であり、一方、亜臨界反応塔20の入口に供給されるスラリー温度は200～300°Cが適当である。従って、二次スラリー予熱器16又は亜臨界反応塔20における運転を上記のような温度のスラリーを生成するように制御する。これは二次スラリー予熱器16又は亜臨界反応塔20の攪拌掻取軸の回転数

を設定値に合わせて増減することで制御する。これらの装置の内筒の中の壁面近傍のスラリーは強制的に攪拌しないと入れかわることがなく、従って、臨界水とスラリーの伝熱はこの壁面近傍のスラリー攪拌が律速となっているからである。なお、空気予熱温度は、熱源である亜臨界水の350～370°C以上になる心配がないため、特に制御を行う必要はない。

上側の超臨界反応塔22の保温流路52の臨界水は、超臨界反応塔22の内筒38aの温度が臨界温度を越えぬよう、亜臨界水ヒータ134の出力を調節して350～370°Cの間の適切な温度に制御する。超臨界水ヒータ136は、超臨界反応塔22に供給される超臨界水の温度が600～650°Cにできるだけ近くかつ装置上問題を生じない極力高い温度となるよう、超臨界水ヒータ136の出力を調節する。なお、この実施の形態では、亜臨界水ヒータ134、超臨界水ヒータ136共に電熱ヒータを用いているが、大型設備の場合はボイラを用いたり、あるいは焼却炉に隣接してする場合には燃焼排ガスの廃熱回収に熱源を求めるランニングコストが節約できる。

超臨界反応塔22では、最下部近傍の排出部40の入口部におけるスラリーの温度が丁度臨界点前後となるように、亜臨界水循環ラインCへの補給水量、すなわち、補給水供給ポンプ148の回転数を制御する。必要な補給水量が補給水ポンプ148の最大能力（吐出量）を超える場合、スラリーにおけるイソプロピルアルコールなどの補助燃料の濃度を増加してやる、などの設定変更操作が必要である。

超臨界反応塔22中のスラリーの圧力は、排出部40の最高端部近傍より抜き出す非凝縮性ガスと水との混合物の量によって決まる。そして、このスラリーと超臨界水供給配管で連結している亜臨界水循環ラインCの圧力は、スラリーに至る部分までの流路圧損から決まるため、特に制

御を必要としない。ただし、超臨界水供給配管が超臨界水ノズル48の詰まりなどによって閉塞した場合や急激なスラリー側の圧力低下が生じた場合、超臨界反応塔22や亜臨界反応塔20、二次スラリー予熱器16などの内筒が潰れるなどの事故につながりかねない。これを回避するため、当該亜臨界水循環ラインCとスラリー側との差圧が一定値以上になると作動して、亜臨界水循環ラインCの水をスラリー側に逃がすためのリリーフ弁を設けておくとよい。

排出部40に溜まった液相またはスラリー相は、排出部入口と排出部出口の排出管60下部との差圧によるレベル検知によって、一定レベルになったところで、入口弁88～（前減圧タンク90）～中間弁92～（後減圧タンク94）～出口弁96の一連の開閉操作のサイクルを実行してフラッシュタンク100に抜き出すようとする。同様に、フラッシュタンク100では、上下の差圧からタンク内液相又はスラリー相レベルを検知し、一定レベルに達したところで、フラッシュタンク100の抜出弁を一定時間開けるようにして、処理スラリータンク104に抜き出す。

フラッシュタンク100から抜き出されたガスは、一次スラリー予熱器14と補給水予熱器144の熱源として使用されるために、それらの伝熱面の温度の変化を抑えるよう、3～20atg、望ましくは12～20atgの範囲の設定値で一定となるように、凝縮水タンク102への流量を制御する。一方、フラッシュタンク100に流入するガスは排出部40からの液相又はスラリー相及び非凝縮性ガスを含む気相であり、変動が大きい。従って、フラッシュタンク100出口に制御弁を設けて、フラッシュタンク100からの抜出ガス量が一定となるように制御する。なお、このための流量の設定値は、フラッシュタンク内圧力が上昇すると増加し、反対に下降すると減少するように、フラッシュタンクの内圧力

によって制御する。フラッシュタンク 100 の内圧力はある程度変動させてもフラッシュタンクから抜き出すガス量があまり変化しないようにするのがスラリー系が安定して好ましい。

超臨界反応塔 22 最上位置近くには、温度検出端 58a を設け、温度が低下した場合には警報を出すようにしている。超臨界酸化反応の進行速度が低すぎて、未燃物が処理スラリー中に残留する可能性のある 500 ~ 550 °C 以下になれば、スラリーの供給を停止するなどのシーケンス乃至インターロックを作動させるようにする。また、この実施の形態の装置は、地震や火災などを含め、緊急停止時には、スラリーの供給を停止させる。

スラリー昇圧ポンプ、補給水供給ポンプ、高圧空気圧縮機など、いずれも 225.56 at を超える吐出圧を持っているために、ダイヤフラムやピストンを用いる容積式であり、従って、吐出量の調節にはモータの減速比やモータの回転数を変化させることで行うのが一般的である。亜臨界水循環ラインとの水量を上げると、循環ライン中の温度幅がせばまり、最高温度を超臨界反応塔 22 の出口で制御しているために、二次スラリー予熱器 16 の出口での亜臨界水温度が上がることになる。これによって超臨界反応塔 22 の入口温度が所定の値まで上げきれない場合には、亜臨界水循環ポンプ 132 の吐出量を上げることである程度は対応可能である。

空気又は酸素の供給量は、スラリー中のほとんどの可燃物を占めると考えられるイソプロピルアルコールなどの水溶性有機物である供給補助燃料の量から計算した必要酸素量に若干の余裕を加えたものとする。しかしながら、実際には都市ごみ焼却飛灰中にも未燃カーボンが含まれている場合がある。これに対応して凝縮水タンクへ抜き出した非凝縮性ガス中の酸素濃度を連続計測し、それにより空気又は酸素の量を制御する

ようにしていもよい。

スラリーが固形分を分離し易いものであったり、又は容器内に温度分布が生じたりするのが好ましくない場合には、二次スラリー予熱器 16 や亜臨界反応塔 20 では、攪拌掻取羽根 112 をある程度動かしてやらねばならず、出口スラリーの温度制御幅が限られる。そこで、熱源である亜臨界水をバイパスさせるのも温度制御に有効な方法である。この場合、攪拌掻取羽根 112 の回転数変化と併用する方法もあるが、図 8 に示すように、スラリーにとって望ましい一定回転数でもって攪拌掻取羽根 112 を回転させておき、単にバイパス弁の開度調節でもって亜臨界水量を制御すれば制御要素も少なくて済む。

ここで、超臨界反応塔 22 の出口の温度制御のために補給水量を調節するのに補給水供給ポンプ吐出量をモータ回転数やモータ減速比を変化させることで調節して行うのは、回転数を下げるに従い、モータ出力の低下をきたし、モータ減速比変化幅が制限されたりする上、急激に変化させるのは困難である。これに対しても、脱気器 146 へのリターンライン流量を弁開度調節で行うことで対応できる。

本発明における超臨界反応塔 22 の内筒 38a の内壁への付着物の付着防止や除去は、内壁表面で冷えて生じる亜臨界水によって洗い流すことを行うものであるから、スラリー中の塩や粉体等の濃度があまりにも高いと生じた亜臨界水量が不足して付着量が増大してスケール化して反応塔を閉塞させる可能性がある。従って、スラリー濃度は通常 10 ~ 30 % 以下としてやるのがよい。超臨界反応塔内壁を冷却している亜臨界水の温度を低くしてやれば、この超臨界反応塔内壁表面に生じる亜臨界水量が増えるために、スラリー許容濃度はより高いものとすることができる。

反応塔 22 の上部ほど上から流れ落ちてくる亜臨界水量は少ないが、

壁に付着する塩や粉体の量は冷えて生じる亜臨界水に比較して少なく、塩や粉体の反応塔内平均濃度に対してかなり薄くなる。反応塔 22 の下に行くに従って、全部がスラリー状態に戻っていくので、反応塔内平均濃度に近づくが、上部から流れ落ちてくる亜臨界水の量も増えるため、より下方へ流れ易くなつて、反応塔下部での閉塞は生じにくく。

この塩や粉体を含んだ亜臨界水の流下を促すための方法として、装置、特に内壁に対して上下方向の振動を与えるやり方がある。これにより、更に高濃度のスラリーを処理可能でしかも確実に内壁の亜臨界液相ないしはスラリー相を下方へと排出させることができる。これは、超臨界反応塔の下に接続するスラリー排出部においてもあてはまり、上下方向の振動を与えることでスラリー搬送スクリューを不要とすることも可能である。

図 10 は、この発明の超臨界反応塔の他の実施の形態を示すもので、ここでは、反応塔本体 38 の下端に、接続部 202a を介して垂直筒状のスラリー排出部 240 を取り付けた構成としている。すなわち、この例では排出部 40 に搬送スクリューを設けずに簡略化し、設備コストの低減と設置面積の減少を図っている。

この排出部 240 も、二重筒状に形成されており、上端部近傍には、酸素、窒素、炭酸ガスなどの非凝縮性ガスを含む気相を、内部の圧力を一定に保つように抜き出すガス排出口 264 が形成されている。内筒 240a と外筒 240b の間の隙間はやはり亜臨界水が流通する保温流路 266 となっており、下部の亜臨界水入口 268 から供給された亜臨界水が上部の出口 270 から排出される。

この例では、スラリーの保持機能を持たせるために中段に所定角度のテーパを持つ絞り部を形成しているが、ストレート形状にしてもよい。反応塔 38 の下部の内筒 202a は排出部 240 の中に延長して形成さ

れ、この外周には、傘状の環状突起 204 が形成されている。これは、下側のスラリーから生成するガスを加速して壁面に沿わせて上昇させ、該排ガスに同伴されるミストやスラリー飛沫を除去してガス排出口 264 からこれらが流出するのを防止するものである。

なお、上記においては、超臨界反応塔の中に超臨界領域と亜臨界領域とを形成して超臨界領域で酸化反応させる例を示したが、超臨界領域において酸化反応以外の別の化学的反応を行なうことも可能であり、また、反応の種類に応じて必ずしも超臨界状態で起こす必要が無い場合には、超臨界反応塔構成の装置を亜臨界領域でのみ用いても良い。

以上説明したように、この発明によれば、超臨界の状態で装置から抜き出す場合に比べて、より低温低圧で処理することができ、後処理が大幅に簡単になると同時に、反応容器内に塩類を含む流動性の低い残留物を形成することもないのでその後処理も簡素化され、さらに、一方向流れで処理しているので、反応容器内の混相を循環させるような複雑な構成が不要となり、装置自体及びその運転制御も大幅に簡素化することができるという優れた効果を奏する。

産業上の利用の可能性

この発明は、都市ごみを焼却した際に発生する灰、除草剤、P C B、D D T その他の殺虫剤、毒ガスその他の化学兵器や爆薬、高濃度に有機物を含み生物処理を受け付けない物質、生物に対し抑制作用のある成分を含む生物処理の困難な廃水等、環境に放出、放置できない物質の処理を行うために有用である。

請求の範囲

1. 被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによって物質を処理する超臨界反応装置において、

上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有するほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、

該反応容器の内部には、上側に超臨界領域が他端側に亜臨界領域が形成されているとともに、被処理物と生成物が該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動するようになっていることを特徴とする超臨界反応装置。

2. 上記反応容器は、その内径に対してその長さが4倍以上となるよう設定されていることを特徴とする請求項1に記載の超臨界反応装置。

3. 上記反応容器は二重の筒状に形成され、これにより上記超臨界領域及び／又は亜臨界領域を取り囲む保熱流路が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の超臨界反応装置。

4. 上記装入物供給口は被処理物を含むスラリー又は液体を供給するスラリー供給ノズルと、超臨界温度より高い温度の上記媒体を供給する媒体供給ノズルとを有することを特徴とする請求項1に記載の超臨界反応装置。

5. 上記超臨界領域には、該領域に局所的な反応継続場を形成する筒状体が、一端を上記装入物供給口に臨ませ、他端を下流側に開口して設けられていることを特徴とする請求項1に記載の超臨界反応装置。

6. 上記反応容器の下端に該容器の亜臨界領域と交差する方向に延びる筒状の排出部が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の超臨界反応装置。

7. 上記排出部は水平方向に対して傾斜して形成され、その上端側にガス排出口が設けられていることを特徴とする請求項 6 に記載の超臨界反応装置。

8. 上記排出部には、機械式のスラリー相移動手段が設けられていることを特徴とする請求項 6 に記載の超臨界反応装置。

9. 上記スラリー相移動手段は搬送スクリューであることを特徴とする請求項 8 に記載の超臨界反応装置。

10. 上記搬送スクリューは、軸体の回りに不連続な羽根が取り付けられて構成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の超臨界反応装置。

11. 上記スラリー相移動手段を駆動源と連結するための連結部に流体シール機構が形成されていることを特徴とする請求項 8 に記載の超臨界反応装置。

12. 上記保熱流路に供給される保熱流体として臨界温度未満の上記媒体を用いることを特徴とする請求項 3 に記載の超臨界反応装置。

13. 上記保熱流路に供給される媒体の一部を超臨界温度以上に加熱し

て上記反応容器の装入物供給口に供給する加熱経路が構成されていることを特徴とする請求項 1 2 に記載の超臨界反応装置。

14. 上記反応容器の上記亜臨界領域の内壁表面に付着及び／又は成長する固着物を掻き取る掻取手段又は混合相を攪拌する攪拌手段を有することを特徴とする請求項 1 に記載の超臨界反応装置。

15. さらに、上記反応容器に送る被処理物を亜臨界温度において前処理を行なう前処理容器が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の超臨界反応装置。

16. 上記前処理容器は、その被処理物出口が上記反応容器の装入物供給口とほぼ同じ高さに設定されていることを特徴とする請求項 1 5 に記載の超臨界反応装置。

17. 上記反応容器の下流に、上記被処理物をさらに冷却する冷却器と、冷却した被処理物を減圧して気液分離する分離タンクとが設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の超臨界反応装置。

18. 上記反応容器と上記冷却器の間に減圧手段が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の超臨界反応装置。

19. 上記減圧手段は、中間弁で仕切られた少なくとも 2 つの減圧タンクを備え、被処理物を第 1 のタンクに充填した後に中間弁を開き、被処理物を第 2 のタンクの中に膨張させて減圧することを特徴とする請求項 1 8 に記載の超臨界反応装置。

20. 上記分離タンクで分離した気相を被処理物の予熱のために用いる予熱配管が設けられていることを特徴とする請求項17に記載の超臨界反応装置。

21. 被処理物と媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによつて反応を進行させる超臨界反応方法において、

上記混合相を酸化剤を断つた状態にて亜臨界状態に置く第1の工程と、酸化剤を加えた超臨界状態に置く第2の工程とを有することを特徴とする超臨界反応方法。

22. 上記第2の工程の後に、被処理物を臨界温度未満の温度に下げて单相の液相、又は液相に固体物又は非凝縮性气体を含ませた混相にする第3の工程と、これを臨界温度未満の物質として反応塔より取り出す工程とを有することを特徴とする請求項21に記載の超臨界反応方法。

23. 上記第2の工程を臨界温度未満に保持された内壁の中で行なうこととを特徴とする請求項21に記載の超臨界反応方法。

24. 上記内壁の外側に被処理物とほぼ同等か若干高い圧力の臨界温度未満の流体を流通させて該内壁の温度を亜臨界温度未満に保持することを特徴とする請求項23に記載の超臨界反応方法。

25. 上記第2の工程を、上記内壁の中に局所的な反応継続場を形成する筒状体の中で行なうこととを特徴とする請求項23に記載の超臨界反応方法。

26. 上記第2の工程を、ほぼ垂直な筒状の反応容器の内部で、上側に超臨界領域を、下流側に亜臨界領域を形成しつつ被処理物と生成物を該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動させて行なうことを特徴とする請求項21に記載の超臨界反応方法。

27. 被処理物と、酸化剤と、超臨界温度の媒体とを上記反応容器内の上記超臨界領域に供給することを特徴とする請求項26に記載の超臨界反応方法。

28. 被処理物を事前に流動化する工程を有する請求項21に記載の超臨界反応方法。

29. 事前に酸又はアルカリを加えて被処理物のpHを中性ないし弱酸性に調整する工程を有することを特徴とする請求項28に記載の超臨界反応方法。

30. 被処理物に補助燃料を添加することにより、超臨界領域における燃焼反応によって臨界温度以上の温度を得ることを特徴とする請求項28に記載の超臨界反応方法。

31. 被処理物に分散剤を添加することにより、被処理物と媒体の分離を防止することを特徴とする請求項28に記載の超臨界反応方法。

32. 被処理物と媒体の混合相を該媒体の超臨界状態に置くことによつて反応を進行させる超臨界反応方法において、

上記混合相を超臨界状態に置いて反応を進行させた後、反応生成物を含む混合相を亜臨界状態に置いて後処理を行なう工程とを有することを特徴とする超臨界反応方法。

33. 被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の亜臨界又は超臨界状態に置くことによって物質を処理する処理装置において、

上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有し、内部に反応領域が形成されるほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、

該反応領域において、被処理物と生成物が該反応容器の内部を下端に向けて一方向に移動するようになっていることを特徴とする処理装置。

34. 被処理物と液状の媒体の混合相を該媒体の亜臨界又は超臨界状態に置くことによって物質を処理する処理装置において、

上端に装入物供給口を、下端に生成物排出口を有し、内部に反応領域が形成されるほぼ垂直な筒状の反応容器を備え、

該反応容器は内筒と外筒からなる二重の筒状に形成され、これにより上記反応領域を取り囲む保温流路が形成されていることを特徴とする処理装置。

35. 上記内筒が着脱可能に取り付けられていることを特徴とする請求項34に記載の処理装置。

36. 上記内筒が差込組立されていることを特徴とする請求項35に記載の処理装置。

37. 上記保温流路に上記媒体を熱媒体として流すことを特徴とする請

求項 3 4 に記載の処理装置。

3 8. 亜臨界状態の反応領域に内壁への付着物を掻き取り及び／又は混合相を攪拌する羽根部材が設けられていることを特徴とする請求項 3 4 に記載の処理装置。

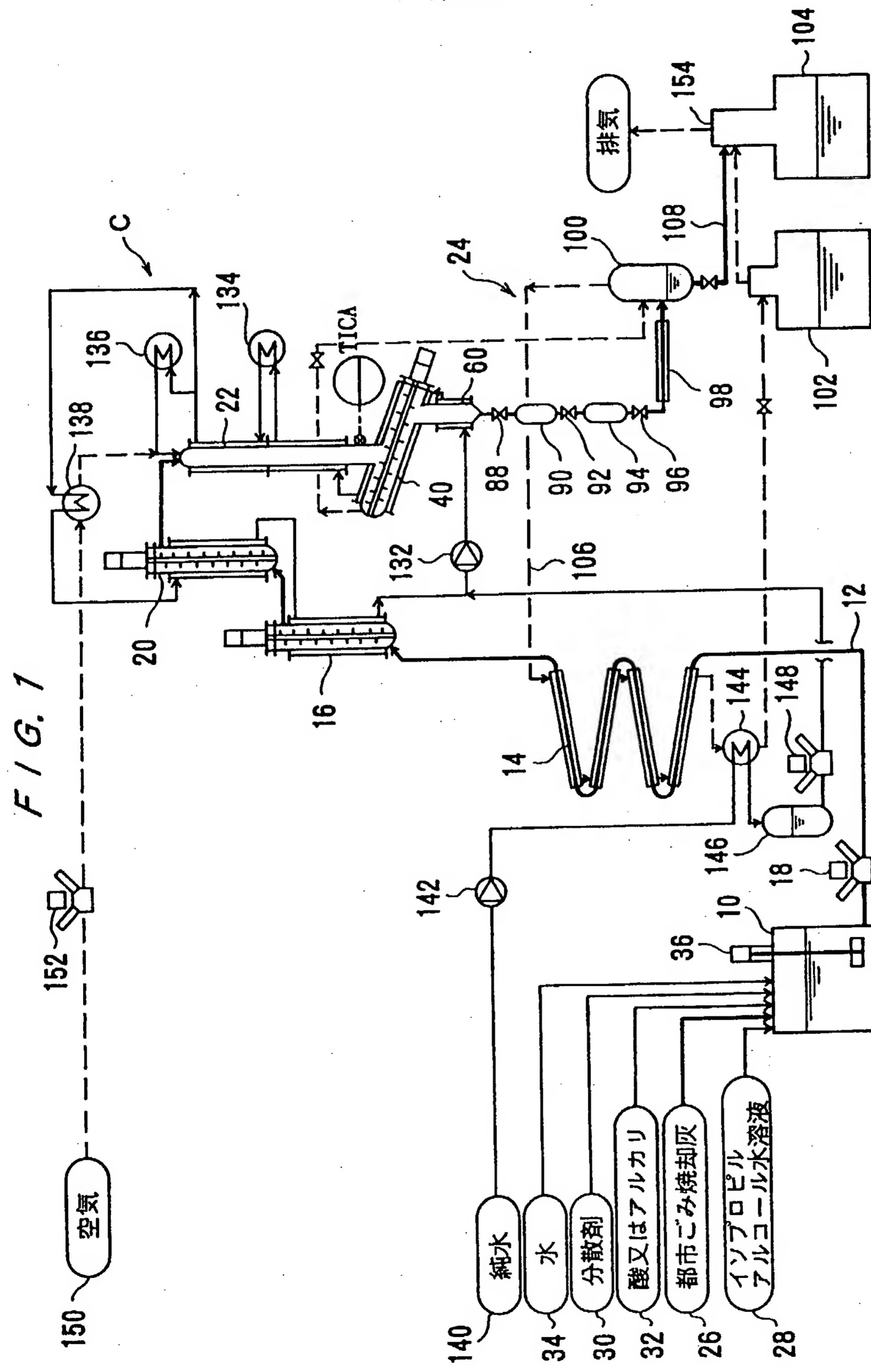
3 9. 上記羽根部材を駆動する駆動軸を挿通させる軸孔の周囲に、上記媒体を圧入させてシールを行なうシール機構が設けられていることを特徴とする請求項 3 8 に記載の処理装置。

4 0. 請求項 3 3 ないし 3 9 のいずれかに記載の処理装置を用い、上記媒体の亜臨界状態で酸化反応処理を行なうことを特徴とする処理方法。

4 1. 被処理物と媒体の混合相を該媒体の亜臨界状態に置くことによつて酸化反応を進行させる処理方法において、

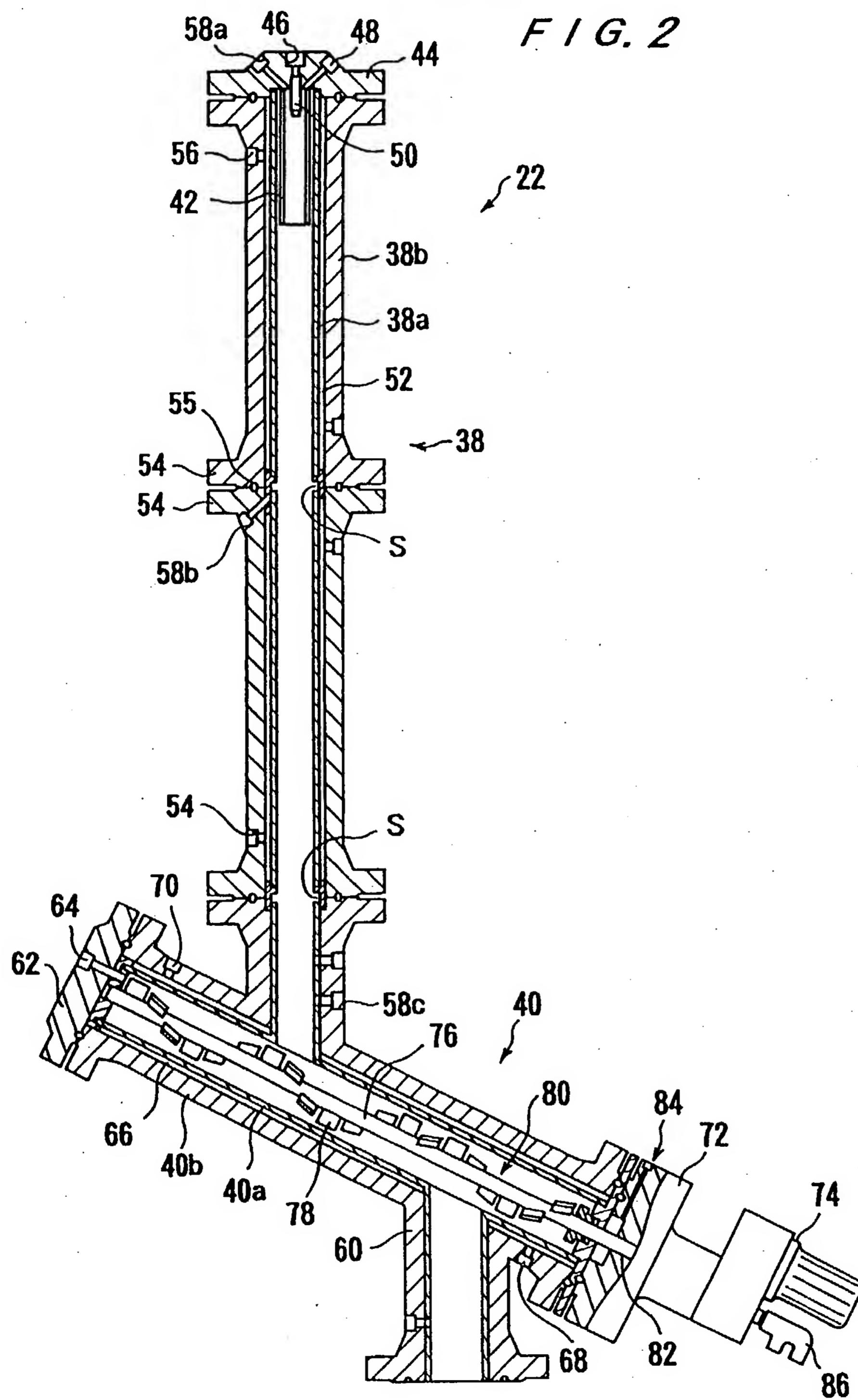
上記混合相を酸化剤を断つた状態にて第 1 の亜臨界状態に置く第 1 の工程と、酸化剤を加えた第 2 の亜臨界状態に置く第 2 の工程とを有することを特徴とする処理方法。

1/10



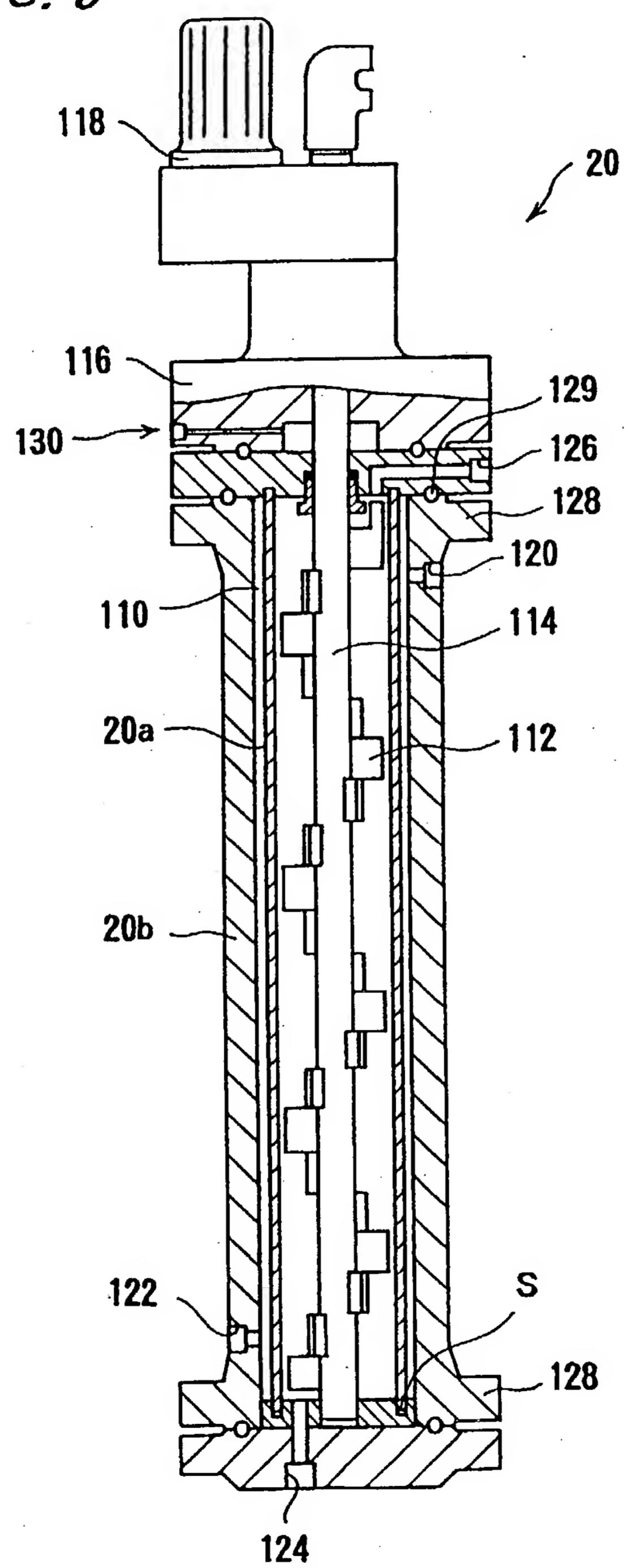
2/10

FIG. 2



3/10

F / G. 3



4/10

FIG. 4A

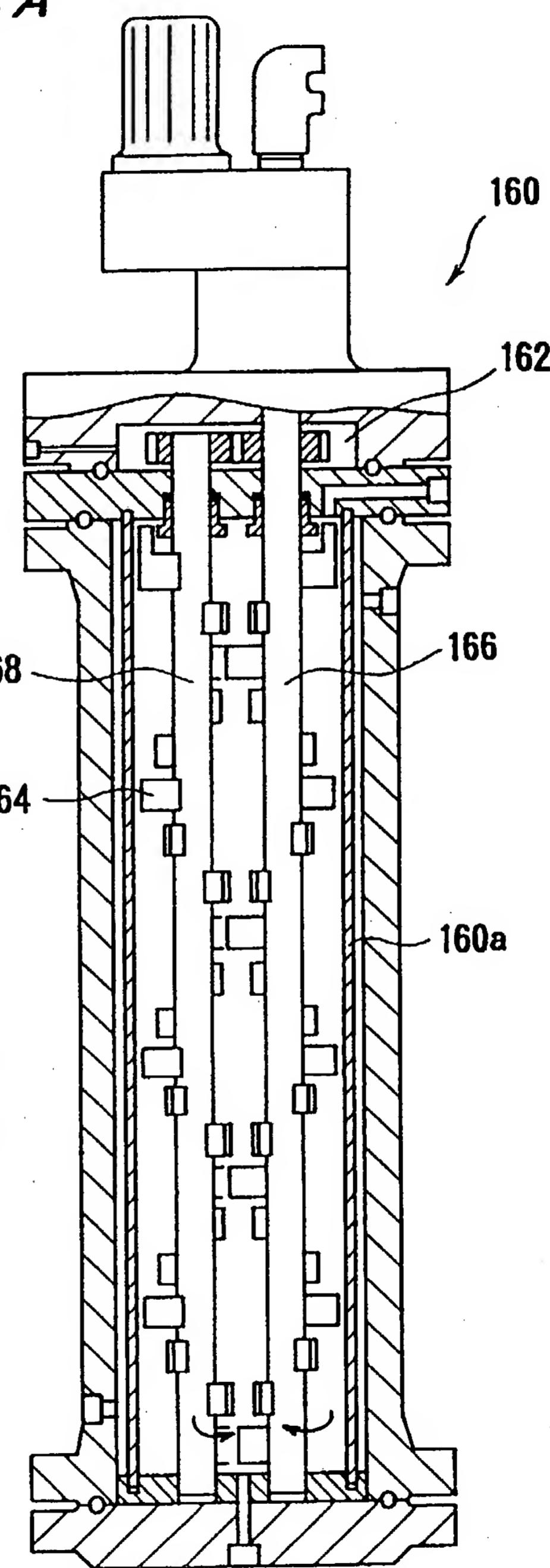
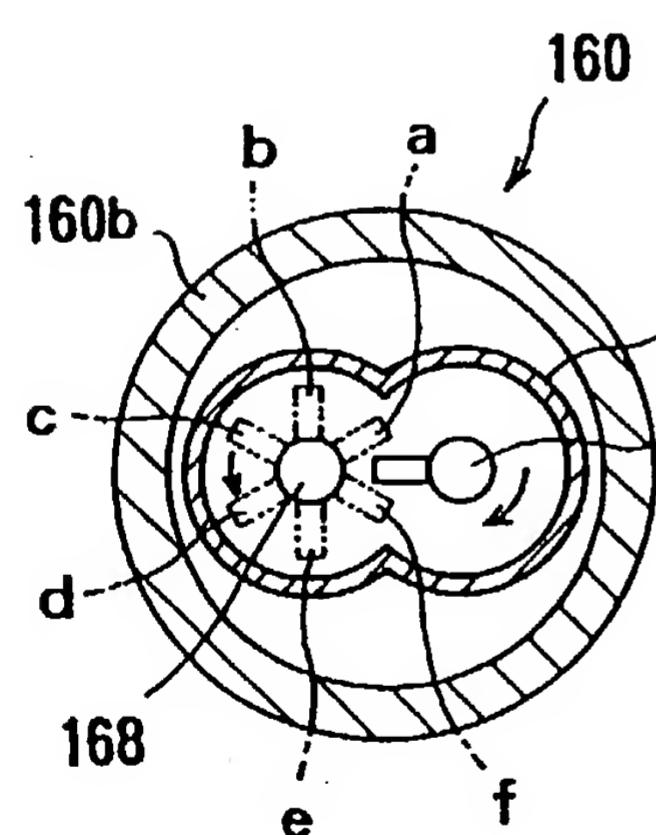
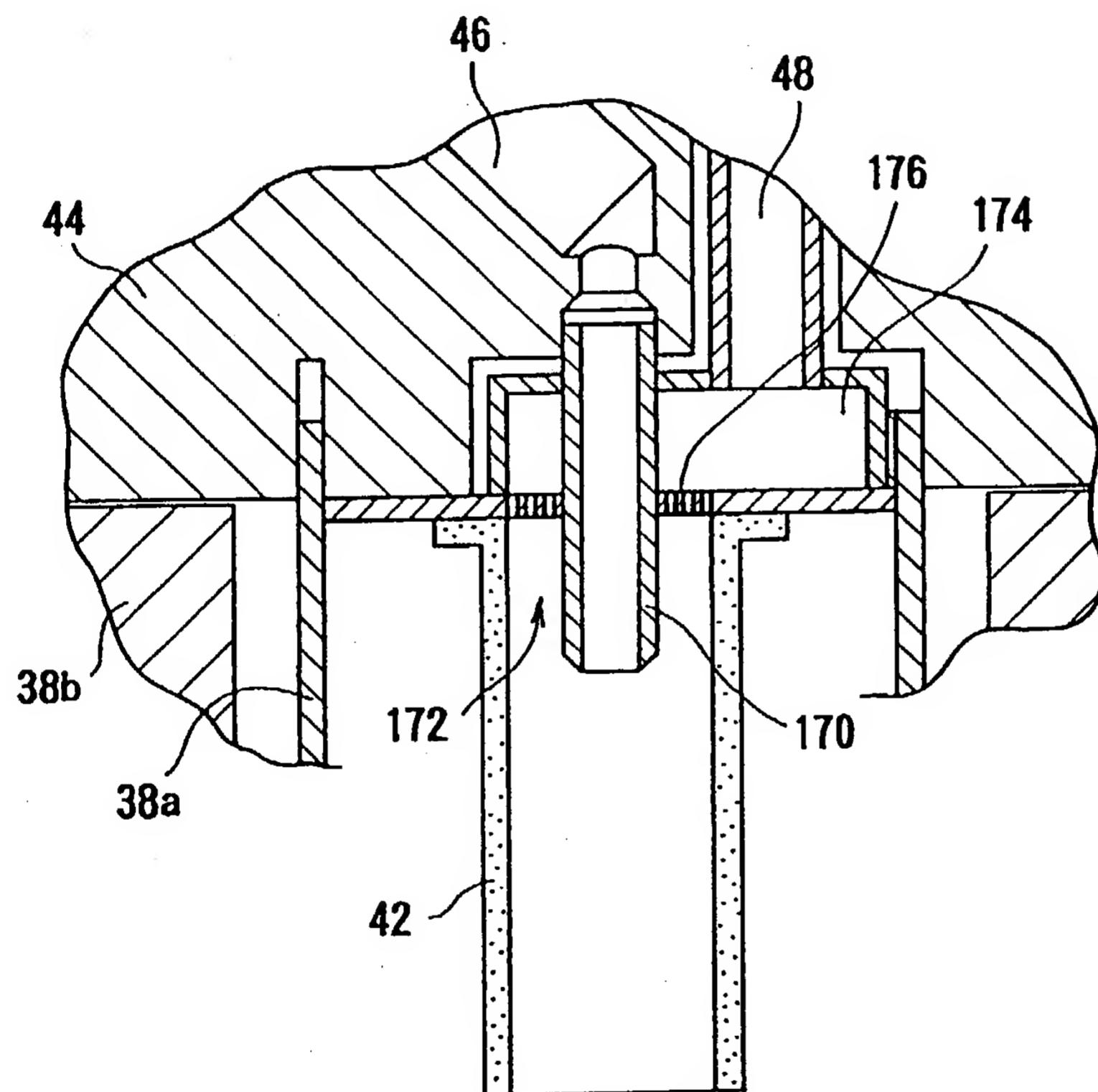


FIG. 4B



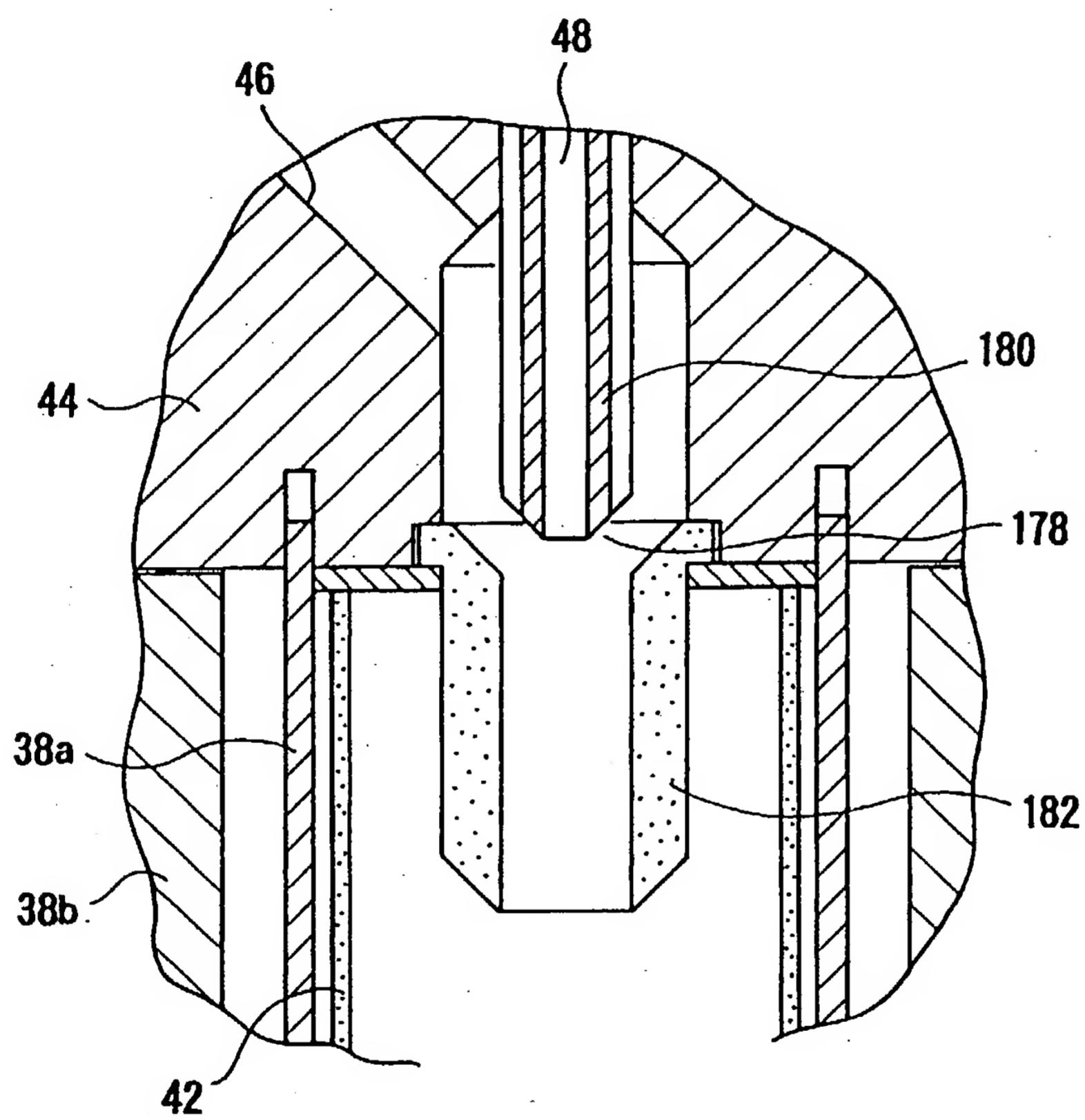
5/10

FIG. 5



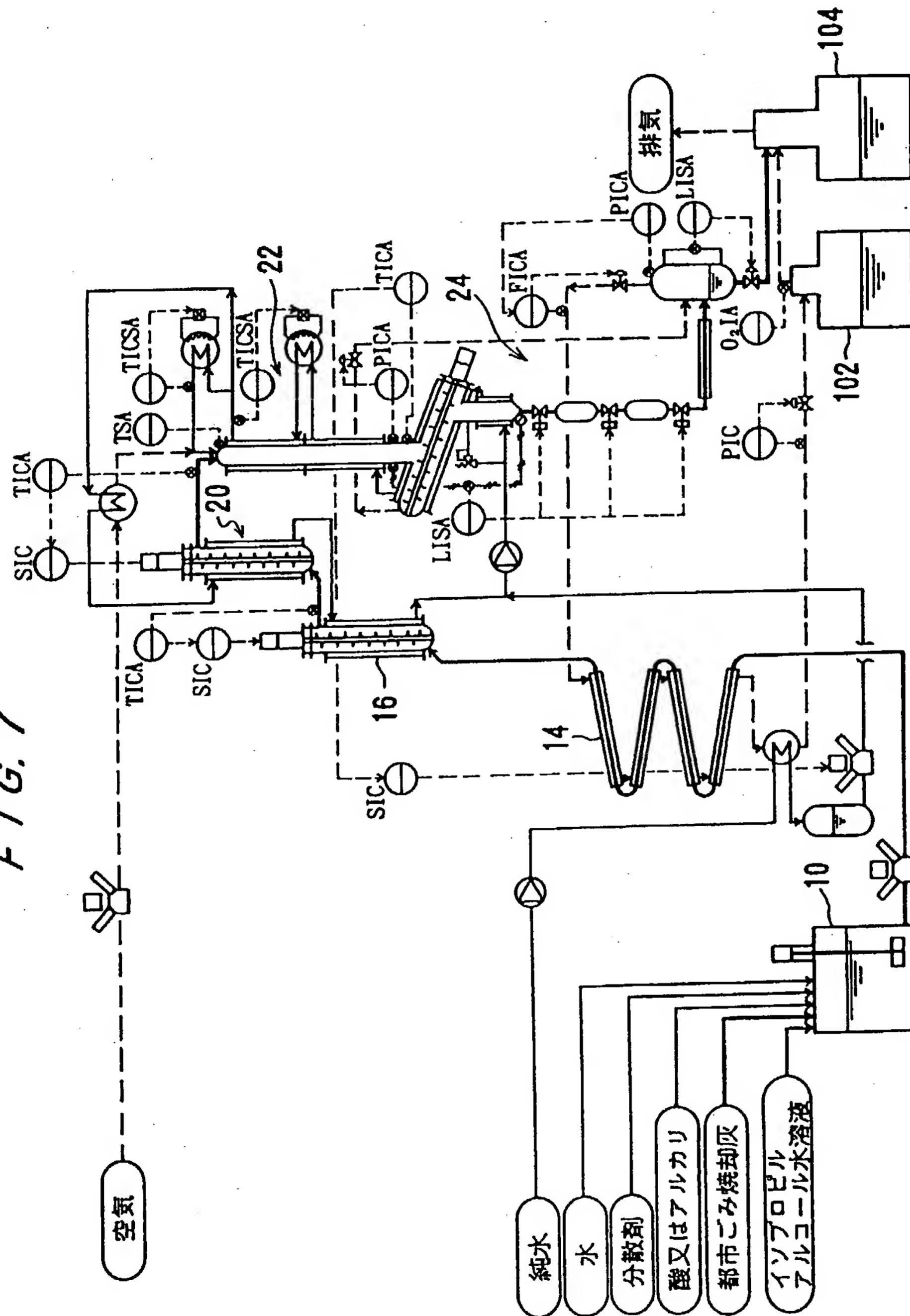
6/10

FIG. 6



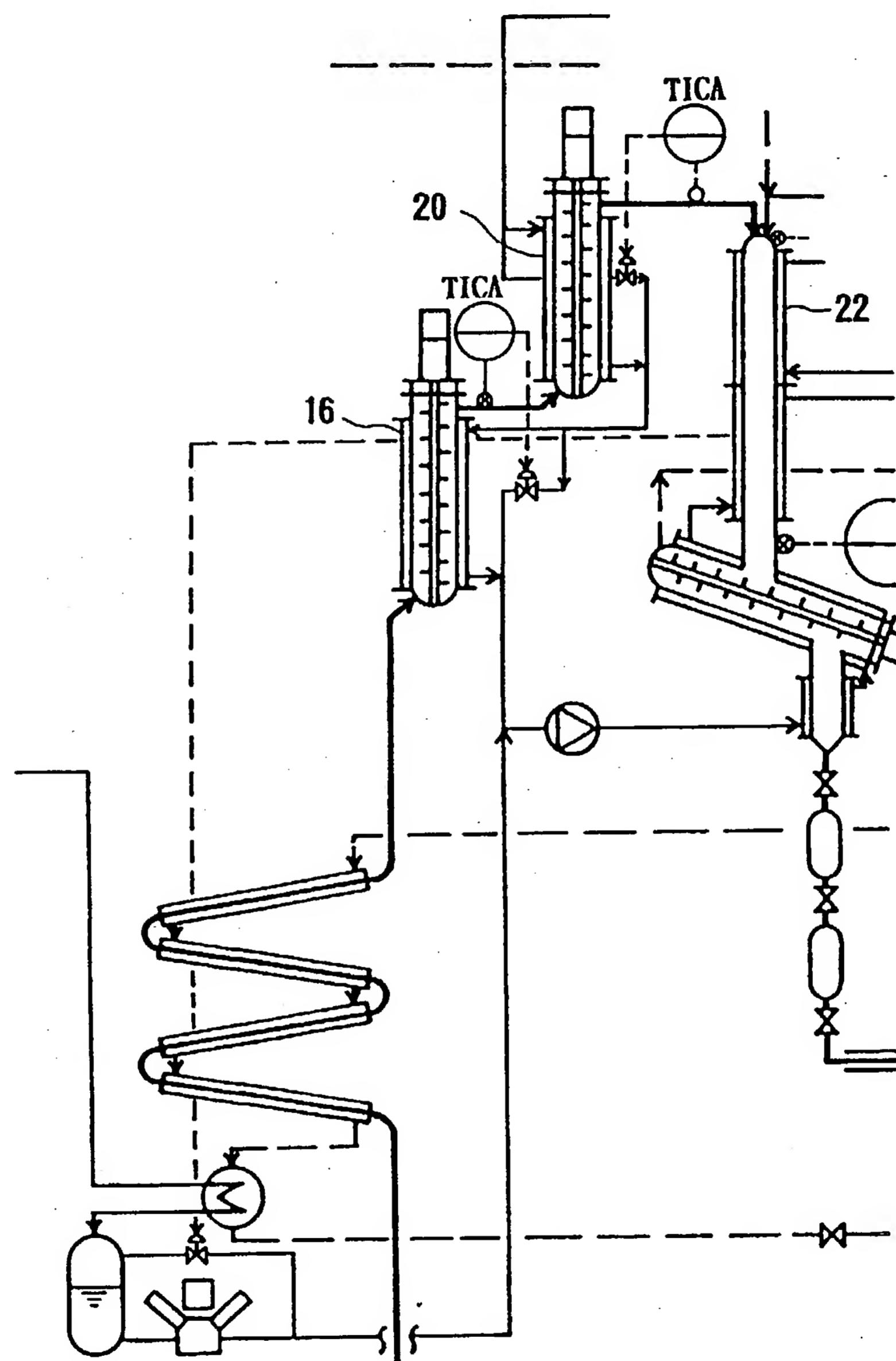
7/10

FIG. 7



8/10

FIG. 8



9/10

FIG. 9

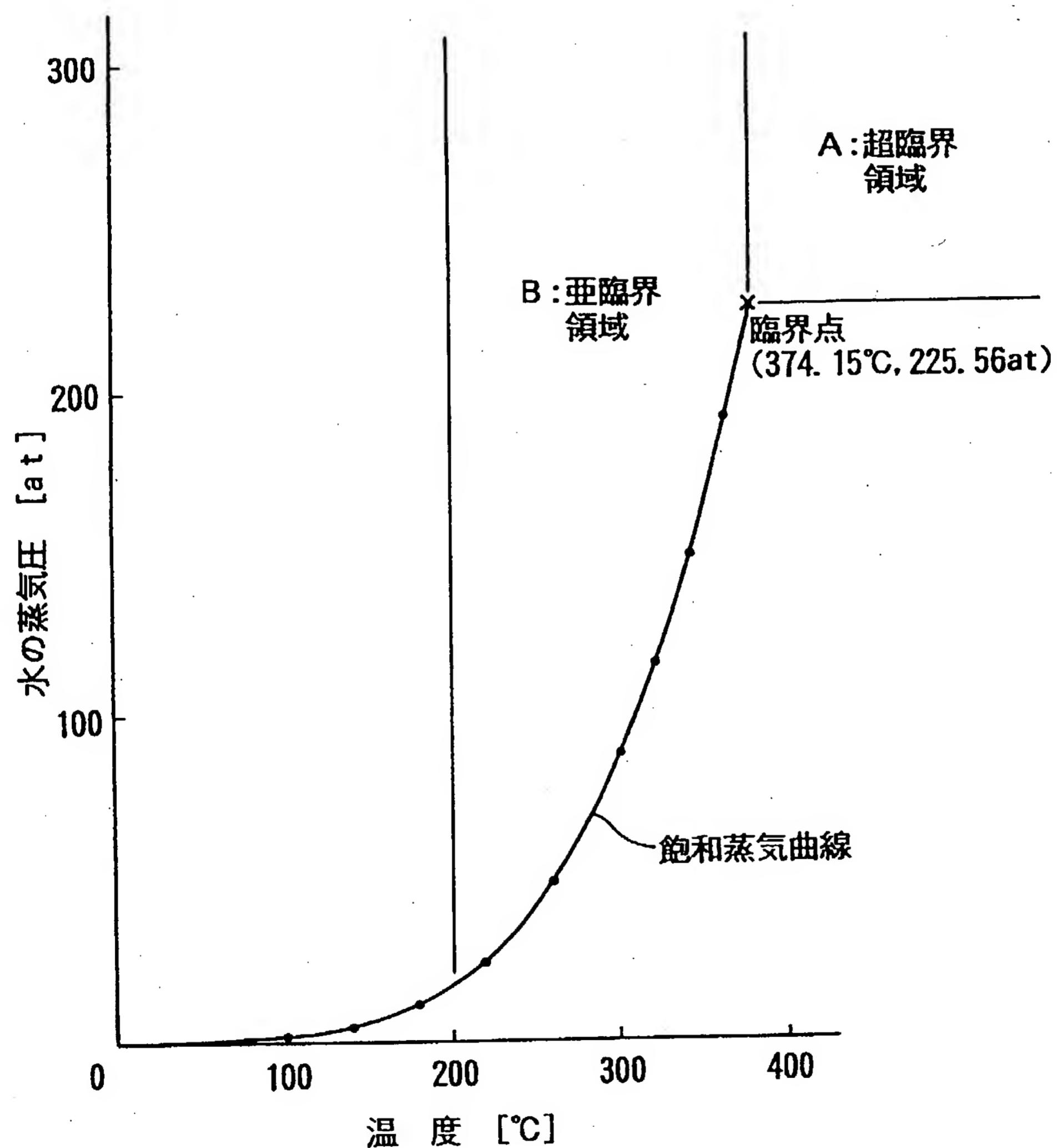
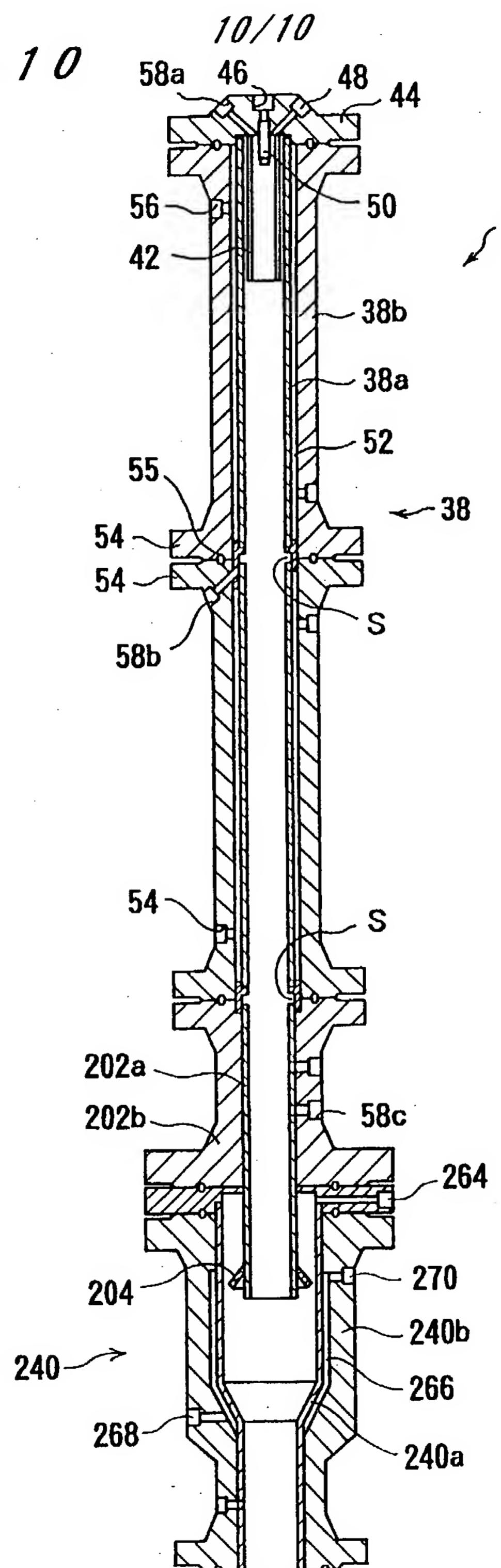


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B01J19/00, B09B3/00, C02F1/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 4-260500, A (Kimberly-Clark Corp.), September 16, 1992 (16. 09. 92), Column 13, line 9 to column 14, line 32 ; Fig. 2 & US, 5075017, A & EP, 480474, B1	33 1-32, 34-41
Y A	JP, 7-313987, A (Kobe Steel, Ltd.), December 5, 1995 (05. 12. 95), Claims ; drawings (Family: none)	33 1-32, 34-41
A	JP, 5-31000, A (Kobe Steel, Ltd.), February 9, 1993 (09. 02. 93), Column 4, line 36 to column 5, line 25 ; Fig. 1 (Family: none)	1-41
A	JP, 3-503858, A (Welch James F.), August 29, 1991 (29. 08. 91), Page 2, lower right column, line 7 to page 3, upper left column, line 16 ; Fig. 1 & WO, 89/8614, A1 & US, 4861497, A & EP, 404832, B1	1-41

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
July 23, 1998 (23. 07. 98)

Date of mailing of the international search report
August 4, 1998 (04. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° B01J 19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° B01J 19/00, B09B 3/00,
C02F 1/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年

日本国公開実用新案公報 1971-1998

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 4-260500, A (キンバリー クラーク コーポレイ ション) 16. 9月. 1992 (16. 09. 92), 第13欄 第9行-第14欄 第32行, 図2, & US, 5075017, A & EP, 480474, B1	33 1-32, 34-41
Y A	JP, 7-313987, A (株式会社神戸製鋼所) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95), 特許請求の範囲, 図面 (ファミリ ーなし)	33 1-32, 34-41
A	JP, 5-31000, A (株式会社神戸製鋼所) 9. 2月. 19 93 (09. 02. 93), 第4欄 第36行-第5欄 第25行, 図1 (ファミリーなし)	1-41

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
の

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 07. 98	国際調査報告の発送日 04.08.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 服 部 智 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3422 4D 8822

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 3-503858, A (ウェルチ, ジェームズ・フランシス) 29. 8月. 1991 (29. 08. 91), 第2頁右下欄 第7行-第3頁左上欄 第16行, 図1, & WO, 89/861 4, A1 & US, 4861497, A & EP, 404832, B1	1-41